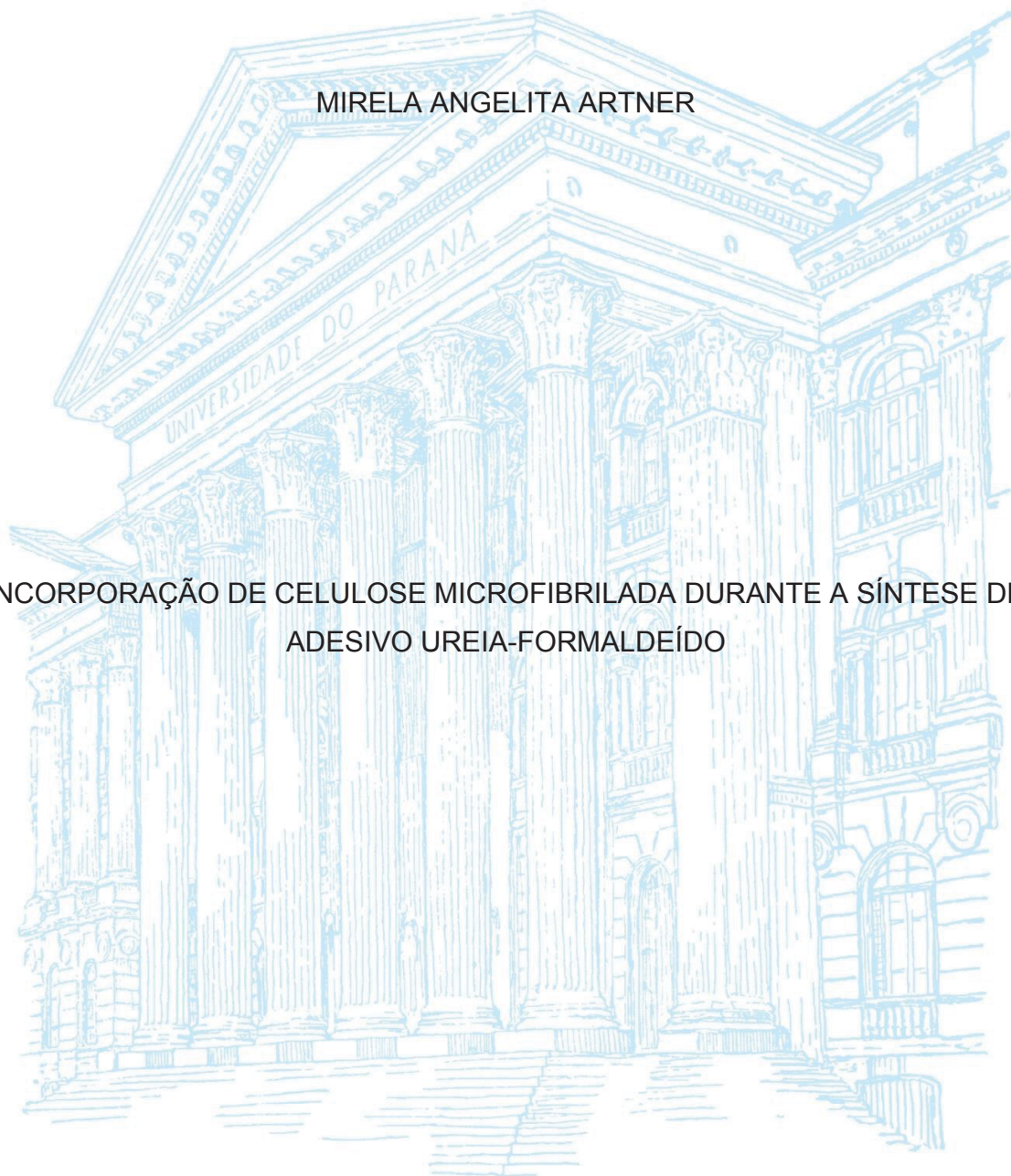


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MIRELA ANGELITA ARTNER

INCORPORAÇÃO DE CELULOSE MICROFIBRILADA DURANTE A SÍNTESE DE
ADESIVO UREIA-FORMALDEÍDO



CURITIBA

2020

MIRELA ANGELITA ARTNER

INCORPORAÇÃO DE CELULOSE MICROFIBRILADA DURANTE A SÍNTESE DE
ADESIVO UREIA-FORMALDEÍDO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães

Coorientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori

CURITIBA

2020

A791 Artner, Mirela Angelita
Incorporação de celulose microfibrilada durante a síntese de
adesivo uréia-formaldeído [recurso eletrônico] / Mirela Angelita
Artner. – Curitiba, 2020.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de
Tecnologia. Universidade Federal do Paraná.
Orientador: Prof. Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães
Coorientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Gonzalez de
Cademartori

1. Celulose microfibrilada. 2. Resina termofixa. 3. Resinas
fenólicas. 4. Nanotecnologia. I. Magalhães, Washington Luiz
Esteves. II. Cademartori, Pedro Henrique Gonzalez de.
III. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos
Materiais. Setor de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná.
IV. Título.

CDD 620.118

FICHA CATALOGráfICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR
BIBLIOTECÁRIA: RAQUEL PINHEIRO COSTA
JORDÃO CRB 9/991



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **MIRELA ANGELITA ARTNER** intitulada: **Incorporação de celulose microfibrilada (MFC) durante a síntese de adesivo ureia-formaldeído.**, sob orientação do Prof. Dr. WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHÃES, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 04 de Março de 2020.

WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHÃES
Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO)

EVALDO RIBEIRO
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

UGO LEANDRO BELINI
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família pelo apoio e inspiração durante toda essa jornada, especialmente a minha mãe Leni de Quadros, que é meu maior exemplo de mulher forte e que me mostrou que é através da educação podemos almejar um futuro melhor. Nos meus dias difíceis eu me inspirei na sua força e nos de vitória você foi a primeira pessoa que quis compartilhar.

Agradeço aos meus amigos Aline Ludmilla Hardt, Danislei Fátima Bueno, Lucas Chacha, Sheila Regina Leite, Mayara Canônica e Carol Noronha que têm sido tão pacientes comigo me dando conselhos e me apoiado em momentos difíceis e ao meu lado celebrando as conquistas, é claro. Vocês me mostram que a distância é um parâmetro irrelevante quando a amizade é verdadeira.

A todos os amigos e pessoas que de alguma maneira compartilharam essa jornada comigo e em algum momento me apoiaram.

Ao meu querido grupo de pesquisa do Laboratório de Tecnologia da Madeira onde fiz amigos para toda vida, Caroline, Francine, Franciellen, Aline, Mailson, Tiély, Fabricio e Gabriel.

Aos meus orientadores Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães e Dr. Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori, pela oportunidade, incentivo e orientação.

A GPC-Química que foi minha primeira “casa de pesquisa” e que acreditou no meu potencial e deste projeto, cedendo gentilmente suas instalações e matéria-prima para que eu realizasse a parte experimental. Em especial ao grupo de P&D: Rafael Steffen, Pedro Macedo, Renan, André e Vinicius (*in memoriam*), vocês foram meus primeiros professores na área de resina termofixas.

A Duratex – Botucatu e ao laboratório de P&D, que me ajudou na confecção e análises dos painéis. Em especial ao Everton Giacometti e Célio Oliveira.

A Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária - Embrapa Florestas, pela disponibilização do espaço de pesquisa e a todos os pesquisadores que colaboraram de alguma maneira.

A Universidade Federal do Ceará pelos ensaios de RMN, ao Centro de Microscopia Eletrônica e Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, pela disponibilidade dos equipamentos e auxílio no desenvolvimento da pesquisa.
Ao apoio financeiro da CAPES e CNPq.

RESUMO

Limitações impostas por formulações clássicas de adesivos termofixos do tipo ureia-formaldeído (UF) quando aplicados em painéis de madeira reconstituída, como deficiência na colagem, baixa hidro resistência e emissão de formaldeído, são comumente superadas por adição bicomponente de reforços no adesivo pronto. Estes reforços podem ser de fontes inorgânica ou renováveis. A adição destes reforços pode acontecer durante a síntese e desta forma apresenta-se como vantagem, já que mantém ou melhora propriedades relevantes para aplicação. Suspensões de celulose microfibrilada (MFC) foram incorporadas durante a síntese de adesivo amínico para atuar como reforço na formação de MDF (*Medium Density Fiberboard*). Para introdução de teores variados de MFC, além das suspensões aquosas (3% em massa seca de MFC) já conhecidas na literatura, foram feitas suspensões por desfibrilação mecânica utilizando como solvente solução aquosa de formaldeído 44% (m/v). As quantidades incorporadas nos adesivos foram de 0,5% e 1,0% (m/m). A troca de solvente para desfibrilação da celulose não alterou a morfologia da MFC. Foram avaliadas a reatividade e propriedades viscoelásticas do adesivo, por ensaios físico-químicos, termogravimetria acoplada à espectrometria de massas (TG-MS), análise dinâmico-mecânica (DMA) e ensaios espectroscópicos (FTIR e RMN). Além disso, foi avaliado o comportamento reológico do polímero, fundamental para aplicação. A introdução do reforço durante a síntese não alterou a composição química de base do adesivo, proporcionou propriedades de blindagem pela maior densidade de reticulação e aumentou propriedades mecânicas obtidas pelo efeito sinérgico UF-MFC. Estes resultados foram confirmados por ensaios mecânicos e físicos realizados em painéis de MDF produzidos com as resinas modificadas. Os compósitos apresentaram aumento da tração perpendicular em até 16%, redução de absorção de água e redução da emissão de formaldeído (25 °C) 8 e 30%, respectivamente.

Palavras-chave: Resina termofixa, resina ureia-formaldeído, celulose microfibrilada, síntese.

ABSTRACT

Limitations imposed by classical urea formaldehyde type (UF) thermosetting adhesive formulations when applied to reconstituted wood-based panels, such as glue deficiency, low hydro resistance, and formaldehyde emission, are commonly overcome by the bicomponent addition of reinforcements into the final adhesive. These can come from inorganic or renewable sources. However, the addition of these reinforcements may occur during synthesis and it is an advantage, since it maintains or improves the properties of the adhesive, which are relevant for its practical application. Microfibrillated cellulose (MFC) was incorporated during the synthesis of amino adhesive to reinforce the MDF (Medium Density Fiberboard). For the addition of different contents of MFC, besides aqueous suspensions (3 wt.% MFC), already known in the literature, suspensions were produced by mechanical defibrillation using aqueous formaldehyde solution at 44% (w/v). The contents incorporated into the adhesives were 0.5% and 1.0% wt. The solvent replacement during the cellulose defibrillation step did not affect the microfibrils morphology. The reactivity and viscoelastic properties of the adhesive were evaluated by physicochemical analysis, thermogravimetric analysis–mass spectrometry (TG–MS) dynamic mechanical analysis (DMA) and spectroscopic tests (FTIR and NMR). Moreover, rheological polymer behavior was analyzed, which is essential for practical applications of the adhesive. The addition of MFC as reinforcement during the synthesis did not change the basic chemical composition of the adhesive, it was provided shielding effect through the higher crosslinking density, and increased the mechanical properties due to the synergetic effect (UF-MFC). These results are confirmed through physical and mechanical tests performed in MDF panels. The composites showed a better performance, increasing internal bond up to 16%, reducing water absorption and reducing formaldehyde emission (25 °C) in 8 and 30%, respectively.

Keywords (5): Thermosetting resin, urea-formaldehyde resin, Microfibrillated cellulose, synthesis.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - LINHA DE PRODUÇÃO DE MDF – BLOW -LINE	19
FIGURA 2- RESINA UREICA.....	22
FIGURA 3 - REAÇÕES DE FORMAÇÃO DA UREIA.....	23
FIGURA 4 - REAÇÃO DE EQUILÍBRIO ENTRE FORMALDEÍDO GASOSO METILENO GLICOL / REAÇÃO ENTRE FORMALDEÍDO E UREIA.	25
FIGURA 5 - ETAPAS DE SÍNTESE DA RESINA UF.	26
FIGURA 6 - ESTRUTURA HIERÁQUICA DA CELULOSE	27
FIGURA 7 - PREPARAÇÃO DE NANOCELULOSE	28
FIGURA 8 - POSSÍVEL INTERAÇÃO ENTRE MFC E UF	31
FIGURA 9 – MOINHO SUPER MASSCOLOIDER MASUKO SANGYO	35
FIGURA 10 – APARATO <i>DUAL CANTILEVER</i> SELECIONADO PARA AS ANÁLISES DE DMA	39
FIGURA 11 – ENCOLADEIRA COM SISTEMA DE BICOS ASPERSORES	40
FIGURA 12 - PRODUÇÃO DE MDF EM ESCALA PILOTO – (A) CAIXA FORMADORA (B) COLCHÃO DE FIBRAS (C) PRENSA A QUENTE (D) PAINÉIS DE MDF	41
FIGURA 13 – TESTE DE FLEXÃO ESTÁTICA.....	43
FIGURA 14- ENSAIO DE ATENUAÇÃO DE RAO X EM PAINÉIS DE MDF.....	44
FIGURA 15 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE (A) SUSPENSÃO AQUOSA COM 3% MFC, (B) SUSPENSÃO ALDEÍDICA COM 3% MFC.	45
FIGURA 16 - MAGENS MET DE (A) SUSPENSÃO AQUOSA COM 3% MFC, (B) SUSPENSÃO ALDEÍDICA COM 3% MFC.....	46
FIGURA 17 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DAS SUSPENSÕES AQUOSA E ALDEÍDICA DE MFC.....	48
FIGURA 18 - TOLERÂNCIA À ÁGUA (1: 1) DE RESINAS AMÍNICAS: UF 1% MFC INCORPORADO DURANTE A SÍNTESE (ESQUERDA), UF 1% DA SUSPENSÃO MFC ADICIONADA COMO UMA MISTURA SIMPLES (DIREITA).	51
FIGURA 19 – RESINA UF CURADA E FRAGMENTO DE MICROFIBRILA	53
FIGURA 20 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO MÉDIO DAS RESINAS UF SINTETIZADAS COM E SEM MFC	54

FIGURA 21 - REOGRAMA DE VISCOSIDADE <i>VERSUS</i> TAXA DE CISALHAMENTO DAS RESINAS UF	59
FIGURA 22 - REOGRAMA DE VISCOSIDADE X TAXA DE CISALHAMENTO DE RESINAS UF.....	61
FIGURA 23 - TERMOGRAMAS RESINAS UF - (A) RESINA UF PADRÃO, (B) UF 0.5% MFC, (C) UF 1.0% MFC	63
FIGURA 24 - CORRENTE DE ÍONS $M/Z=30$ DE RESINAS UF PADRÃO E INCORPORADAS COM MFC EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	65
FIGURA 25 - MÓDULO DE ARMAZENAMENTO (E') EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA AS RESINAS UF PADRÃO E COM DIFERENTES TEORES DE MFC INCORPORADOS	66
FIGURA 26 - ETAPAS DE CURA <i>IN-SITU</i> DA RESINA UF: 1 – LÂMINA DE MADEIRA (SUBSTRATO) E RESINA (ADERENTE), 2- ROMPIMENTO DAS LIGAÇÕES DE HIDRÓGENIO ENTRE RESINA, PENETRAÇÃO DA RESINA NOS POROS DA MADEIRA E EVAPORAÇÃO DE VOLÁTEIS, 3- INÍCIO DA FORMAÇÃO DA REDE TRIDIMENSIONAL E EVAPORAÇÃO DE VOLÁTEIS	67
FIGURA 27 - TÍPICO GRÁFICO DE DMA - A 2 °C/ MIN DE RESINAS UF PADRÃO E COM DIFERENTES TEORES DE MFC INCORPORADOS.....	68
FIGURA 28 - DENSIDADE DE <i>CROSSLINKING</i> DE RESINAS UF COM DIFERENTES TEORES DE MFC INCORPORADOS	70
FIGURA 29 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO ENTRE RESINA LÍQUIDA E MFC (ESQUERDA) E O CONGLOMERADO COM PARTÍCULAS HETEROGÊNAS APÓS A CURA COM TEMPERATURA (DIREITA) ...	71
FIGURA 30 - PERFIL DE DENSIDADE AO LONGO DA ESPESSURA DE PAINÉIS DE MDF COM A) RESINA UF PADRÃO, B) RESINA UF COM 0,5% DE MFC, C) RESINA UF COM 1,0% DE MFC	73
FIGURA 31 - VALORES MÉDIOS PARA A DENSIDADE E TRAÇÃO PERPENDICULAR DOS PAINÉIS MDF PRODUZIDOS COM RESINAS UF	75
FIGURA 32 - VALORES DE INCHAMENTO EM ÁGUA EM MDF DE RESINAS UF PADRÃO E COM DIFERENTES TEORES DE MFC INCORPORADOS	77

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVO	16
2.1	Geral:	16
2.2	Objetivos específicos:	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	PAINEL DE MADEIRA RECONSTITUÍDA	17
3.1.1	PRODUÇÃO DE MDF ESCALA INDUSTRIAL	18
3.2	ADESIVOS TERMOFIXOS	20
3.3	RESINA URÉIA-FORMALDEÍDO.....	21
3.3.1	Ureia	23
3.3.2	Formaldeído	23
3.3.3	A síntese da resina UF	25
3.4	CELULOSE	26
3.4.1	Fibra natural	26
3.4.2	Nanocelulose	28
3.4.3	Celulose microfibrilada	28
3.5	Teoria da colagem – Interação adesivo – madeira (substrato)	29
3.5.1	Forças de interação resina adesivo – nanocelulose	30
3.5.2	Hipótese de interação entre grupos funcionais de resina UF e nanocelulose durante a síntese.....	31
3.6	CENÁRIO CIENTÍFICO:.....	32
3.6.1	Nanocompósitos de nanocelulose	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1	PREPARO DAS SUSPENSÕES.....	35
4.2	SÍNTESE DA RESINA.....	36

4.2.1	Avaliação físico-química da resina	37
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES E DAS RESINAS SINTETIZADAS	37
4.4	PARÂMETROS VISCOELÁSTICOS	38
4.5	ANÁLISES TÉRMICAS DAS RESINAS	39
4.6	PREPARO DOS PAINÉIS MDF	40
4.7	ANÁLISES FÍSICAS E MECÂNICAS DOS PAINÉIS DE MDF	42
4.7.1	Emissão de formaldeído dos painéis de MDF	42
4.7.2	Propriedades físicas e mecânicas dos painéis de MDF	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES DE MFC.....	45
5.1.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) - Morfologia da MFC.....	45
5.1.2	Caracterização química das suspensões de MFC por FTIR	47
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS URÉICAS SINTETIZADAS.....	49
5.2.1	Propriedades físico-químicas	49
5.2.2	Morfologia da resina incorporada com MFC após cura	52
5.2.3	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das resinas sintetizadas	53
5.2.4	Ressonância magnética nuclear (RMN) das resinas sintetizadas	56
5.2.5	Propriedades reológicas das resinas sintetizadas	58
5.2.6	Comportamento térmico das resinas UF reforçadas com MFC	62
5.2.7	Processo de cura <i>in-situ</i> das resinas UF incorporadas com MFC	65
5.2.8	Densidade de ligações cruzadas	69
5.3	PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DOS PAINÉIS DE MDF	72
5.3.1	Perfil de densidade por atenuação de raios-X.....	72
5.3.2	Densidade média, tração perpendicular e módulos de ruptura e elasticidade..	75
5.3.3	Absorção e inchamento dos painéis MDF	77

5.3.4	Emissão de formaldeído a temperatura ambiente dos painéis MDF	78
6	CONCLUSÕES	81
7	SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS.....	82
8	REFERÊNCIAS.....	83
	APÊNDICE 1 - ESPECTROS DE RMN ¹³C	91
	ANEXO A - PEDIDO DE PATENTE BR 10 2020 008949 8	92
	ANEXO B – ATA N 375.....	93

1 INTRODUÇÃO

Na indústria de painéis de madeira reconstituída, as resinas termofixas apresentam-se como principal componente adesivo na formação do compósito. Termofixos são polímeros que após atingir a sua temperatura de transição vítrea tornam-se infusíveis. Esta classe de polímeros apresenta baixo peso molecular e estrutura química complexa. Destacam-se nesta categoria resinas compostas de ureia e formaldeído, que possuem síntese relativamente simples e rápida quando comparadas com outras categorias de resinas, boa reatividade e baixo custo. Entre outros aspectos que compreendem a escolha desta categoria, as resinas uréicas apresentam boa performance na linha de produção dos painéis e após curadas são incolores. Atualmente no mercado este produto é utilizado em grande escala e apresenta-se como o mais competitivo na categoria de adesivos para painéis de madeira (SOLT et al., 2019).

Apesar de resinas UF serem a principal escolha, estas ainda apresentam algumas limitações durante a colagem, que muitas vezes confere aos painéis de madeira baixo desempenho com relação a propriedades mecânicas. Resinas uréicas ou UF são conhecidas também por formarem compósitos a base madeira com baixa resistência a água, o que limita a utilização desses painéis a ambientes internos. Esta baixa resistência a água é atribuída a deterioração das ligações amino metilênicas da estrutura.

Dependendo da tecnologia utilizada, como diferentes condições de processos e razões molares, ou seja, a proporção molar entre formaldeído e ureia, este primeiro não reagirá completamente com a ureia. Por essa razão pode ocorrer emissões desse gás, que é nocivo à saúde humana, além dos limites que as normas regulatórias permitem. Estas emissões podem ocorrer durante diversas etapas da formação do painel ou durante a síntese do polímero.

Pesquisadores vem constantemente dedicando esforços a fim de melhorar essas limitações impostas por essa classe de adesivos, seja para reduzir emissões de voláteis ou melhorar propriedades mecânicas de compósitos formados por eles. Para otimizar o desempenho das resinas termofixas, além das modificações químicas já conhecidas que podem ser manipuladas na resina, como redução da razão molar para diminuir a emissão de formaldeído, também é possível realizar a adição de reforços

(MOYA et al., 2015; VALÁŠEK; MÜLLER, 2016). Esses reforços podem vir de fibras de vidro ou carbono, por exemplo; no entanto, é de grande interesse que eles sejam de fontes renováveis, como plantas; equilibrando propriedades intrínsecas desses materiais (PANDEY et al., 2015).

Nanocompósitos de origem celulósica e renovável são atualmente considerados um dos mais promissores no desenvolvimento de novas tecnologias em compósitos (KHALIL; BHAT; YUSRA, 2012). O estudo de derivados de celulose utilizados como reforço em material compósito é relativamente novo e há cerca de duas décadas esse assunto ganhou atenção (EICHHORN et al., 2010; FAVIER; CHANZY; CAVAILLÉ, 1995), e desde então tem sido fortemente explorado em vários tipos de aplicações, como resina amínicas, revestimentos de madeira e filmes biodegradáveis (GINDL-ALTMUTTER; VEIGEL, 2015; LAVOINE et al., 2012). Esse interesse pelo tema se deve às propriedades intrínsecas que as fibras de celulose em nanoescala proporcionam, como aumento de resistência a rigidez. Isto ocorre devido a maior quantidade de regiões cristalinas na sua estrutura, por exemplo (SIRÓ; PLACKETT, 2010).

Estudos anteriores mostraram as adições de nanocristais, nanofibras ou microfibrilas de celulose em resinas comerciais prontas como uma mistura simples. Desta forma a adição modificou significativamente propriedades importantes para a aplicação do adesivo na formação de compósitos. Foram verificados o aumento significativo da viscosidade e propriedades relacionadas a reatividade do polímero. Este mesmo tipo de adição exigiu alguma modificação química extra das nanoestruturas, a fim de manter ou melhorar algumas dessas propriedades (GABRIEL et al., 2018; KHANJANZADEH et al., 2019; MAHRDT et al., 2016; VEIGEL; MU; GINDL-ALTMUTTER, 2011).

Diferentemente de trabalhos observados na literatura, neste estudo foi introduzida a suspensão de MFC durante a síntese do polímero, ou seja, não mais como um produto bi componente, mas como o reforço junto aos reagentes utilizados para a síntese da resina termofixa. As microfibrilas de celulose foram preparadas através de um processo mecânico utilizando formaldeído como solvente. A suspensão obtida deste processo foi incorporada ao adesivo amínico na primeira etapa da síntese para amenizar as diferenças entre as propriedades físico-químicas de resinas comerciais e resinas com

reforços de origem celulósica incorporados a ela. Dessa maneira, tendo como objetivo manter o desempenho da aplicação em painéis de madeira reconstituída.

Embora haja evidências de que nanoestruturas de celulose interfiram em algumas propriedades como a cura da resina, buscou-se compreender também quais tipos de interações que podem ocorrer entre o reforço e o adesivo já que aquele é adicionado durante a síntese e passará por diferentes condições de processo. Ou seja, avaliar se há interações primárias como ligações covalentes devido a mudanças de pH e temperatura, ou se esta interação é por ligações de Hidrogênio. Para avaliar possíveis interações ou modificações nos adesivos preparados na presença de celulose microfibrilada realizou-se ensaios de espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) e análises térmicas (TG -MS) e ressonância magnética nuclear (RMN).

Testes dinâmico-mecânicos envolvendo temperatura foram realizados para observar a cura *in situ* do adesivo. Propriedades físico-químicas relevantes à aplicação do adesivo também foram realizadas, a citar *gel time* (tempo de gel), pH e teor de sólidos. Por fim, a verificação da adição de MFC como reforço também foi realizada por testes mecânicos e físicos em painéis de MDF.

2 OBJETIVO

2.1 Geral:

Obter uma resina amínica com incorporação de celulose microfibrilada durante a síntese.

2.2 Objetivos específicos:

- Preparar suspensões de MFC base água e formalina;
- Sintetizar resinas incorporadas com diferentes teores de MFC (0,5% e 1,0%),
- Investigar a influência da incorporação de MFC nas propriedades físico-químicas, viscoelásticas e ópticas da resina amínica.
- Avaliar se houve interferência na estrutura química do polímero pela introdução do reforço durante a síntese, e as interações entre UF- MFC.
- Investigar a influência da incorporação de MFC à resina UF nas propriedades físicas e mecânicas de painéis de MDF.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PAINEL DE MADEIRA RECONSTITUÍDA

A indústria de painel de fibras começou no início do século 20 na Inglaterra e EUA. O uso do conceito de fibras de madeira para fins estruturais surgiu no Japão no início do século 6 a.C , onde papéis eram utilizados para construção de paredes em pequenas casas (KOLLMANN; KUENZI; STAMM, 1975). O termo MDF que provém de *Medium density fiberboard* ou na tradução livre para o português, painel de fibras de média densidade, surgiu pela primeira em 1967 em um simpósio na Universidade Estadual de Washington por Harry Radin. Este produto em questão, apresentava considerável avanço no setor de painéis de madeira. (QIN et al., 2017).

O MDF possui características especiais de usinagem que antes só eram possíveis com madeira maciça. Este é um produto homogêneo com superfície lisa, que entre outras vantagens pode-se destacar, boa resistência, fonte de matéria-prima renovável (CAMPOS, 2004) e além de tecnologia que permite a não geração de efluentes. Os painéis de fibras de média densidade são constituídos basicamente por fibras celulósicas aglutinadas com resinas sintéticas termofixas, também chamadas de adesivos termofixos, que são prensados a quente. De acordo com a (“ABNT NBR 15316-2 - 2013 Painéis de fibras de média densidade Parte 2: Requisitos e métodos de ensaio”, 2013) para fins mercadológicos estes painéis são classificados com relação à sua densidade (de >800 a 450 kg/m³), por aplicação (estruturais ou não) e condições de uso (úmida e seca). Entre as principais propriedades tecnológicas para classificar os painéis, são avaliados termos físicos como por exemplo, densidade, umidade inchamento, propriedades mecânicas como tração interna e módulo de ruptura.

No Brasil, o MDF começou a ser fabricado em 1997 na cidade de Agudos-SP, com rápida expansão sendo que em 2016 a produção anual foi de 4,012,000 m³ ocupando a quinta posição no ranking mundial. (FAOSTAT, 2017). Quando se trata de recursos de base florestais (indústria de celulose e papel, produtos sólidos, painéis, entre outros.) o Brasil apresentou superávit em 2018 de US\$ 11,4 bilhões que representa o aumento de 26% com relação ao ano anterior. Já os projetos que visam aumento de

plantio, ampliação de fábricas e novas unidades fabris soma R\$ 32.6 milhões até 2020. Com destaque para novos *players* do mercado de painéis de madeira que iniciaram sua atuação no ano de 2018 nos estados de Mato Grosso do Sul, Espírito Santo, Santa Catarina e Pará estes dois últimos com a introdução de plantas com prensa contínua para produção de MDF (IBÁ, 2017). Estes são alguns dos motivos que evidenciam que o setor apresenta grande potencial e busca por inovações tecnológicas. A introdução de nanoestruturas surge de forma promissora, com possibilidade de apresentar novos comportamentos e propriedades otimizadas que podem ser observadas nas de escala macroscópica

3.1.1 PRODUÇÃO DE MDF ESCALA INDUSTRIAL

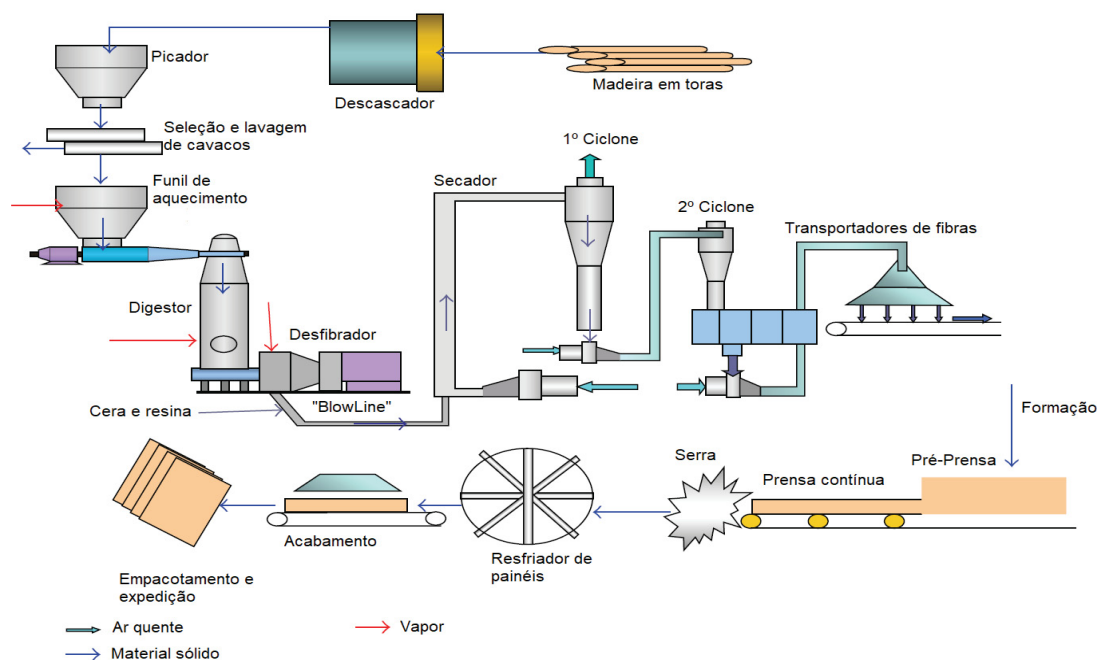
No primeiro passo para produção do MDF, a madeira em toras é descascada e triturada na forma de lascas de 5 a 10 cm de largura e comprimento e por 2 a 5 cm de espessura, são separadas através de peneiras rotativas a fim de evitar contaminações como pedras e grandes sujidades nessa etapa.

O segundo passo é dado na lavagem e cozimento dos cavacos com vapor a uma temperatura entre 80-95 °C por 30 minutos, estas lascas na sequência vão para o “desfibrador”, que por meio de dois discos paralelos rotacionais, um fixo e um móvel ligado diretamente a um motor de 10 MW, que executam uma força de cisalhamento de até 8 bar (SUNDIN, 2007). Os cavacos de madeira são reduzidos a fibras de 0,1 a 2,0 cm de comprimento e espessura na escala de micrometros. O próximo passo no processo de fabricação, a mistura destas fibras com água pressurizada e vapor é direcionada para receber uma pequena quantidade de cera de parafina que é adicionado como um repelente de umidade, e o aglutinante, neste caso, resina que são aplicados por um bico injetor (LESSMANN, 2008). Como o transporte é pneumático, a turbulência gerada na mistura permite que haja alto contato entre a fibra e a resina. Esta é a chamada *Blow-Line*.

Esta mistura é direcionada para um tubo onde são secos para um teor de umidade de 5 - 10%. Por meio de uma esteira, a mistura de fibras e adesivo vai para um ciclone onde é aplicada a uma caixa formadora, e em processo contínuo é conduzida a

uma pré-prensa. Nesta etapa uma força inicial aproximadamente 10 kgF/cm^2 de prensagem é inserida no colchão para que bolhas de ar sejam removidas de forma uniforme, alinhando as fibras para a prensagem final. Na sequência, após uma análise de material metálico no colchão, este é submetido a uma presse quente, é nesta que ocorre a cura da resina com o aumento da temperatura e espessura do painel será determinada nesta etapa. O ponto “100” é o local onde é encontrada a temperatura de 100°C no colchão, assim iniciando o processo de cura da resina. Este ponto é reconhecido quando um equipamento chamado *PressMann* que verifica a pressão e temperatura do colchão, ele é inserido na sua porção lateral e é passado através da prensa. Este equipamento identifica o decorrer da longitude da prensa, a pressão e a temperatura, armazenando estas informações para posterior análise e *setup* do equipamento. Por fim, o painel é cortado nas dimensões adequadas, resfriado e empacotado, conforme (FIGURA 1) (SUNDIN, 2007).

FIGURA 1 - LINHA DE PRODUÇÃO DE MDF – BLOW -LINE



ADAPTADO DE LI AND PANG 2006

3.2 ADESIVOS TERMOFIXOS

Termofixos são materiais que mudam quimicamente com aquecimento, ou seja, são polímeros de baixo peso molecular que quando atingem a temperatura de transição vítrea formam redes tridimensionais e se tornam infusíveis. Destaca-se nesta classe adesivos a base de formaldeído, estes adesivos podem ser formulados, por exemplo, com reações entre um aldeído primário e ureia (UF), fenol (FF), melamina (MF) ou híbridos (MUF, FMUF) (DUNKY, 2004). Entre as diversas aplicações destes polímeros é relevante mencionar a sua utilização na confecção de painéis de madeira, como resinas fenólicas para produção de painéis de madeira compensada (PLY), laminados (LVL) ou painel de tiras de madeira orientadas (OSB). Já as resinas amínicas, são componentes essenciais para a produção de painéis de madeira reconstituída. Cerca de 70% da produção mundial deste produto é destinado para aplicações como em painel de fibra de madeira de média ou alta densidade (MDF / HDF), ou painéis de partículas (MDP) (LIU et al., 2018a).

A história dos termofixos e suas aplicações iniciou-se há aproximadamente 150 anos atrás, com a descoberta acidental da resina UF em 1870 de acordo com Meyer (1979). Foi na mesma década em que Bayer fez a síntese dos primeiros condensados fenólicos (1872). Outro acontecimento marcante foi quando Baekeland em 1909, a partir de resinas oligoméricas fenólicas encontrou uma forma de produzir substâncias com inúmeras ligações cruzadas, introduzindo assim o “princípio de Baekeland” (HESSE; JÜRGEN, 2011). A primeira patente americana referente a este processo foi listada no início do século por Baekeland-Thurlow, em que os autores aplicaram o termofixo fenólico em compensado de madeira (GOZA, 1948). Foi somente em 1930 que se iniciou a comercialização deste produto, que antes era apenas utilizado como revestimento e passou a atuar como aglutinante.

A pesar da resina UF ter sido descoberta muito tempo antes, foi na década de 1920, com o surgimento de diversas patentes que marcam o início de sua manufatura (JOHN; PRAGUE, 1920). Este tipo de adesivo foi comercializado somente a partir de 1937. A introdução de amido modificado com UF, para impermeabilização e impregnação ocorreu durante a segunda guerra mundial e mais tarde passou a ser usado como

extensor durante a produção de painéis tanto para UF como FF (PIZZI; MITTAL, 2003). A ascensão internacional de resinas demandou alguns ajustes de formulação (1930 a 1975). A partir daí e com avanço de técnicas de caracterização há o crescente interesse pela química da resina e constante renovação de formulações para atender a demanda a diferentes mercados

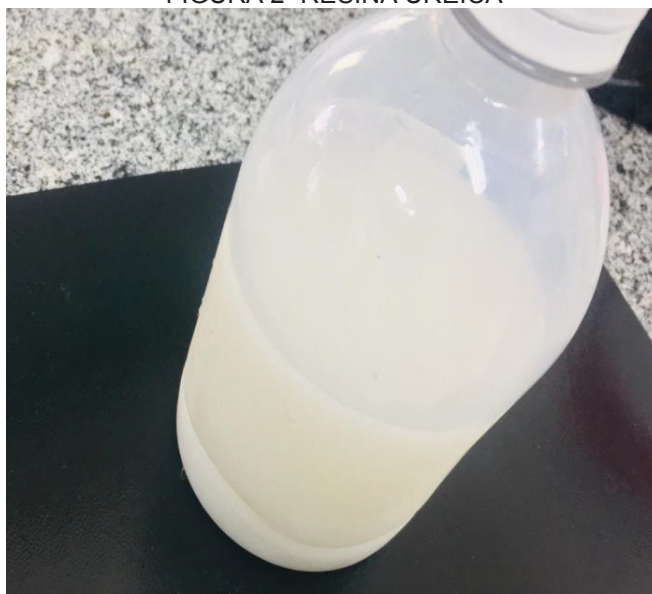
3.3 RESINA URÉIA-FORMALDEÍDO

A resina UF (FIGURA 2) pertence à classe de resinas amínicas, que são produtos da condensação por adição entre grupos aldeído e amínicos. Esta condensação pode ser realizada via ácida ou básica, o formaldeído neste caso é aldeído mais utilizado.

Entre as matérias-primas utilizadas para fabricação dos painéis de madeira reconstruída como por exemplo painéis de média densidade (MDF) pode-se destacar o uso de resinas ureia formaldeído (UF), este é o adesivo dominante nesta categoria. Da produção total de painéis em cerca de 80 % é utilizado adesivo UF (DUNKY, 2004). Este adesivo atua como aglutinante e leva a um uso sustentável do recurso florestal, já que é utilizada menor quantidade de fibras.

As principais vantagens do uso de resinas UF são: (1) baixo custo, (2) resistência à chama, pela presença de Nitrogênio, (3) alta velocidade de cura, (4) boas propriedades térmicas, (5) ausência de cor após curada (6) fácil adaptabilidade a uma variedade de condições de cura da madeira. (PIZZI; MITTAL, 2003). A degradação hidrolítica pode ser considerada como um ponto negativo de painéis de madeira produzido com resinas UF, apesar disso resinas amínicas ainda são amplamente utilizadas para painéis de aplicações internas. Quando os produtos necessitam de maior resistência à umidade, como em aplicações externas, resinas UF geralmente são modificadas com componentes significativamente mais caros, como melamina, fenol ou resorcinol (SOLT et al., 2019).

FIGURA 2- RESINA UREICA



FONTE: O AUTOR, 2019

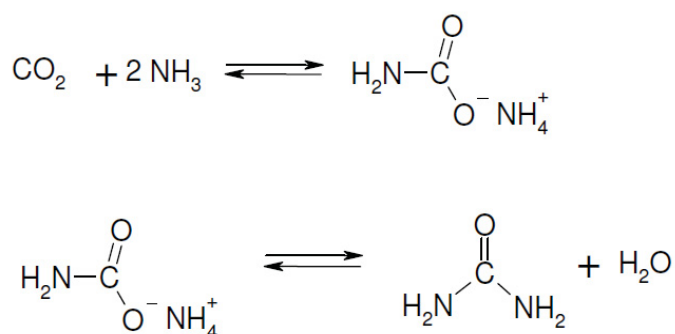
Outra maneira de modificar propriedades da resina pode ser alcançado pelo ajuste da sua formulação base. Por exemplo, resinas com baixa razão molar final apresentam menores emissões de formaldeído (KELLY; SMITH; SATOLA, 1999; KIM; KIM, 2005). Então reduzir a razão molar F/U e ajustar o processo pode apresentar-se como uma maneira de superar as altas emissões do gás. Contudo com essa redução da proporção formaldeído/ureia geralmente acarreta em piores resultados relacionados a propriedades mecânicas quando estas resinas são aplicadas aos painéis (MAHRDT et al., 2016). Até este momento, a indústria de adesivos termofixos não encontrou nenhuma alternativa para substituição do formaldeído que seja tão eficiente, tanto em termos de custo quanto em reatividade para este aldeído. Na literatura a substituição deste produto ainda apresenta os mesmos desafios (SOLT et al., 2019).

Partindo deste ponto de vista, introduz-se a ideia de reforços. Estes que quando adicionados a uma matriz polimérica sintética, tendem a otimizar propriedades das resinas, sem que ocorra mudança significativa na estrutura química do polímero. A adição de reforços pode atuar de diversas formas e são dependentes das quantidades adicionadas na matriz e da forma que se apresentam (pó ou fibras).

3.3.1 Ureia

Industrialmente a ureia é obtida a partir da desidratação do carbamato de amônio (Reação 2), este é produzido pela reação entre dióxido de amônio e amônia (Reação 1). Ambas reações ocorrem simultaneamente em reatores de alta pressão e são expressas pelas equações conforme FIGURA 3:

FIGURA 3 - REAÇÕES DE FORMAÇÃO DA UREIA



A ureia possui dissolução endotérmica em água e apresenta solubilidade a 17 °C de 100 g / 100 g de água. Entre os possíveis tipos de reações que podem ocorrer com esta amida, pode-se considerar: 1) Protonação em meio ácido, para formar sais como por exemplo $\text{NH}_2(\text{CO})\text{NH}_3\text{NO}_3$ como resultado da reação entre amida e ácido nítrico. 2) Reações, entre ácidos e base de Lewis para formar adutos, que são associações onde não há mudança das estruturas originais de seus componentes, ou para formar claratos que são misturas onde ocorre o aprisionamento de uma molécula em cristais de outra substância. 3) Deslocamento da nuvem eletrônica da carbonila em direção ao oxigênio, deixando o carbono da carbonila mais eletrofílico, suscetível a reações com reagente nucleófilos. (MEYER, 1979)

3.3.2 Formaldeído

Butlerov descobriu o formaldeído em 1859 quando tentava preparar metilenoglicol, $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ (WALKER, 1944). A molécula de formaldeído é composta por um dipolo com baixa densidade eletrônica no carbono, fazendo com que reaja facilmente com átomos de maior densidade (SOLT et al., 2019). Em temperatura ambiente

apresenta-se como gás incolor. Na sua forma gasosa ele é classificado como carcinogênico ao ser humano (categoria B1) (SOLT et al., 2019). Este aldeído geralmente é utilizado em solução aquosa, chamada de formalina, em concentrações que geralmente variam de 37 a 50% de formaldeído, mais 8 a 15% e de metanol utilizado como estabilizante (WALKER, 1944).

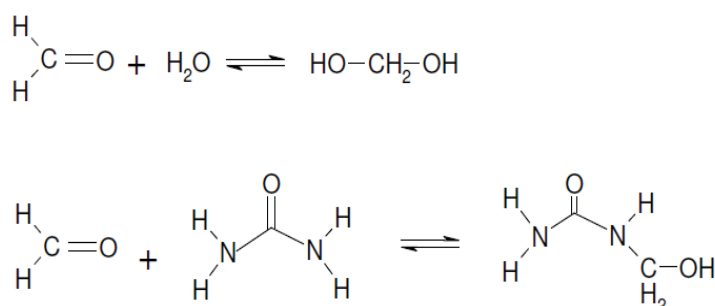
A maior parte da produção deste reagente é destinada a produção de resinas. Outra forma de se utilizar o formaldeído é através de um concentrado ureia formaldeído (CUF), em que a razão molar entre formaldeído e ureia (F/U) varia de 4,3 a 5,0 (DORIEH et al., 2018). A introdução do CUF na indústria veio para facilitar o transporte desta matéria-prima, sendo que ela é mais estável que a formalina, já que nesta forma se encontra pré-polimerizada.

O formaldeído, também denominado formol ou metanal, pode ser obtido pela oxidação do metanol. Hofmann em 1867 desenvolveu um método que se constitui em um dos principais modelos de obtenção de formaldeído através da passagem de vapor de metanol e ar sobre uma espiral de platina quente. Atualmente são considerados dois processos industriais principais para a produção de formaldeído: por oxidação do metanol na presença do catalisador de ferro-molibdênio, e outro, por desidrogenação através de um catalisador de prata para sua produção na forma gasosa e ausente de água (COELHO, 2009).

Quando hidratado o formaldeído apresenta-se em monômeros de metileno glicol ou metanodiol. De acordo com MEYER, 1979 a concentração de formaldeído não-hidratado monomérico em água é muito baixa, geralmente menor que 0,01% e devido à reação de Canizzarro de decomposição espontânea auto redox, em meio aquoso o formaldeído é ácido e o pH da solução varia de 2,5 a 4,5.

Em sistemas aquosos, a conversão de formaldeído em metileno glicol é reversível e dependente do pH. De maneira análoga ocorre a reação entre ureia e formaldeído (FIGURA 4). Por esse motivo, na primeira etapa da reação entre ureia formaldeído para formar o adesivo, este processo ocorre em pH levemente alcalino. (MEYER. 1979)

FIGURA 4 - REAÇÃO DE EQUILÍBRIO ENTRE FORMALDEÍDO GASOSO METILENO GLICOL /
REAÇÃO ENTRE FORMALDEÍDO E UREIA.



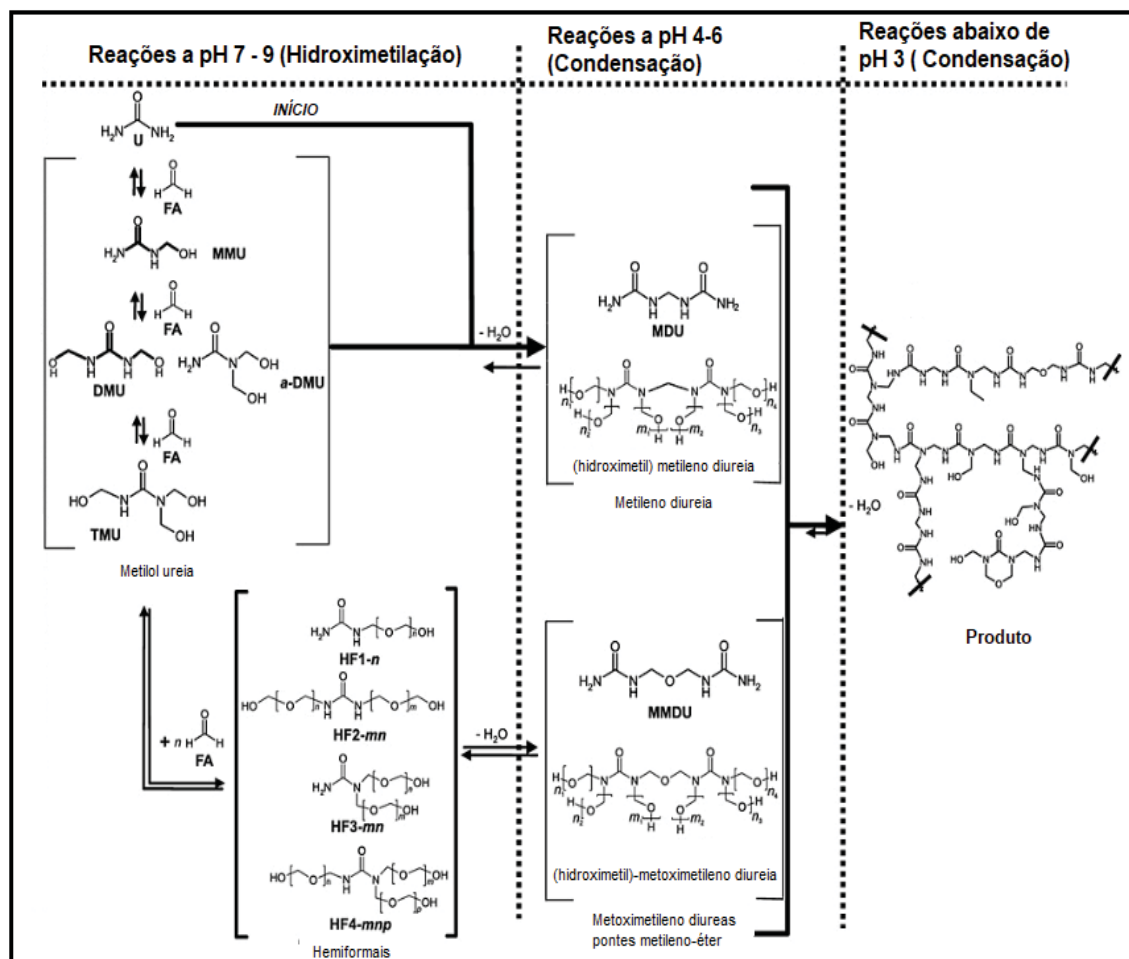
3.3.3 A síntese da resina UF

A reação entre ureia e formaldeído é dividida em dois estágios, primeiro a formação alcalina de monometilol ureia (MMU), dimetilól ureia (DMU) e trimetilolureia (TMU), ou também chamada de hidroximetilação. A tetra substituição da amida nunca foi relatada. Nesta primeira etapa, o formaldeído também pode reagir com grupo hidroximetis já formados, neste caso haverá a produção de hemiformais oligoméricos, como indicado na (FIGURA 5). Durante a primeira etapa, a adição de formol pode ocorrer de duas formas: 1. Pela adição de solução aquosa chamada formalina 2. ou a adição de concentrado ureia formaldeído (CUF). Porém, painéis onde se é utilizado resina somente a base deste concentrado (CUF) apresentaram piores resultados em testes mecânicos quando comparados com resinas sintetizadas somente a base de formalina (DORIEH et al., 2018).

A segunda etapa de síntese consiste na condensação ácida. Quando realizada via metilóis ou pela formação de metiloureia, irá formar pontes metilênicas. Nesta etapa a condensação pode ser monitorada pelo aumento de viscosidade, formaldeído livre ou miscibilidade em água. Já o mecanismo final que envolve as propriedades do produto ainda não é completamente entendido. O primeiro motivo é devido à ureia possuir propriedades polidentados, ou seja, a formação de intermediários cresce exponencialmente de acordo com a taxa de conversão em que a ureia e o formaldeído estão combinados. Outro fator que agrega complexidade ao sistema é que ele apresenta

reação em equilíbrio entre o formaldeído e a água, que está ligado ao formaldeído monomérico, sendo as espécies reativas em ambos sistemas. (STEINHOF et al., 2014; WALKER, 1944).

FIGURA 5 - ETAPAS DE SÍNTESE DA RESINA UF.



FONTE: ADAPTADO DE STEINHOF, 2014

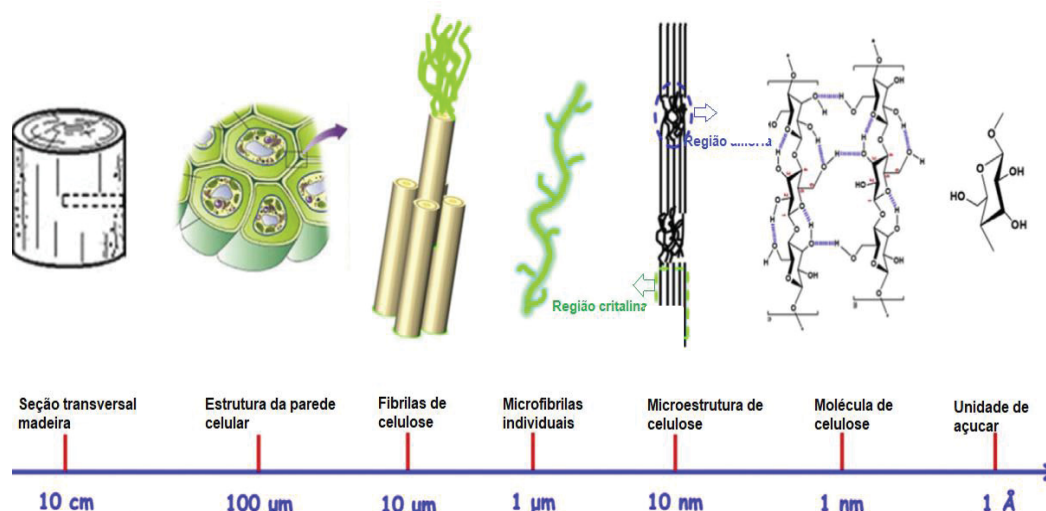
3.4 CELULOSE

3.4.1 Fibra natural

Como um dos principais componentes da biomassa madeira e o biopolímero mais abundante da terra a celulose constitui-se em estruturas cristalinas de D-anidroglicose unidas por ligações glicosídicas $\beta \rightarrow 1,4$ (GUERRIERO; FUGELSTAD; BULONE, 2010; ISOGAI; SAITO; FUKUZUMI, 2011). Possui um grau de polimerização

de 10,000 cadeias de celulosas a 15,000 dependendo de sua fonte (AHMED et al., 2005). Basicamente a estrutura hierárquica da celulose é proposta da seguinte forma: unidade de açúcar na escala de Angstroms/ de cadeias lineares de glucanos ou moléculas de celulose (nm) / Microfibrilas de celulose com largura em nanômetros / feixes de microfibrilas (μm) / paredes celulares / fibras / tecido vegetal / árvores ou outras plantas, como observado na (FIGURA 6) (HABIBI et al., 2008; ISOGAI; SAITO; FUKUZUMI, 2011).

FIGURA 6 - ESTRUTURA HIERÁQUICA DA CELULOSE



FONTE: Adaptado de LIN E DUFRESNE, 2014

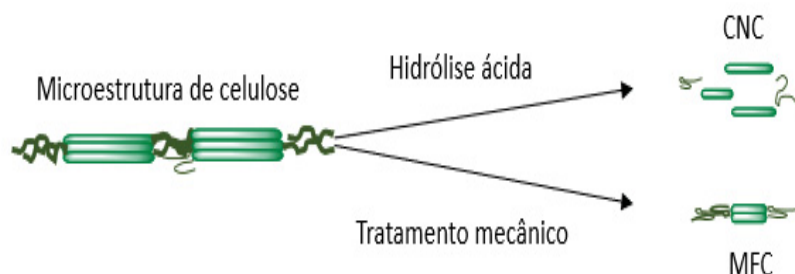
A celulose não é encontrada somente na forma cristalina, possui regiões amorfas também. A mistura dessas regiões ordenadas denominou-se de cristalito, que associados em componentes lineares e delgados formam as microfibrilas. (MWAIKAMBO et al., 2001).

As fibras de celulose podem ser utilizadas como reforço em matriz polimérica de compósitos para substituir compostos inorgânicos, que resultam em efeitos positivos ao meio ambiente (MWAIKAMBO et al., 2001). Se comparado com compostos inorgânicos, a utilização de material nano lignocelulósico, nesse caso a celulose microfibrilada, apresentam vantagens como: recurso renovável, economia não baseada na agricultura alimentar, baixo custo, alta força específica, módulo de elasticidade, superfície relativamente reativa e baixa toxicidade. (AHMED et al., 2005; LIN; DUFRESNE, 2014)

3.4.2 Nanocelulose

A nanocelulose pode ser obtida de diversas formas, que a classificam com diferentes nomes. Nanonocristais de celulose (CNC), podem ser obtidos a partir de processos químicos, como por exemplo hidrólise ácida, que removem a parte amorfa da fibra resultando em cristais. Outra possibilidade da obtenção de celulose em escala nanométrica é expor a fibra a partir processos mecânicos, utilizando de homogeneizadores de alta pressão ou moinhos coloidais, que causam alto cisalhamento e consequentemente a clivagem das fibras no eixo longitudinal como ilustrado na (FIGURA 7). O resultado são fibras longas com diâmetro nanométrico chamadas de celulose microfibrilada (MFC) ou então nanofibrilas de celulose (NFC). Estas microfibrilas ou nanofibrilas são preparadas geralmente em suspensões aquosas, com concentrações que variam entre 1 a 10% de sólido em líquido.

FIGURA 7 - PREPARAÇÃO DE NANOCELULOSE



FONTE: O AUTOR, 2019

A vantagem deste segundo processo, o tratamento mecânico, é o curto tempo para obtenção do produto, quando comparado ao processo químico para remoção da parte amorfa, baixo custo e a não geração de resíduos químicos.

3.4.3 Celulose microfibrilada

A primeira vez que se produziu MFC de fibras celulósicas foi a partir da polpa da madeira (Herrick et al., 1983; Turbak et al., 1985). A polpa de madeira foi desintegrada

várias vezes por homogeneizador de alta pressão para se obter um gel líquido viscoso com comportamento pseudoplástico (LAVOINE et al., 2012). O resultado deste gel foi nanofibras de celulose fortemente emaranhadas e desordenadas, a *microfibrillated cellulose* (MFC), ou em tradução para o português, celulose microfibrilada (CMF).

Este processo mecânico traz ao MFC regiões cristalinas em alta proporção, que conferem ao material alta resistência. Por estar na escala nanométrica as MFC terão maior área superficial, o que potencializa o desempenho quando aplicado a nanocompósitos. A parte cristalina da celulose possui um módulo de elasticidade de 138 GPa e uma resistência à tração de 10 GPa que é comparado ao ferro fundido (SHARMA et al., 2019). Áreas parcialmente cristalinas também ocorrem na celulose microfibrilada, então são esperadas boas propriedades mecânicas em materiais incorporados com este componente (VEIGEL et al., 2011).

3.5 Teoria da colagem – Interação adesivo – madeira (substrato)

A adesão interfacial é a que acontece entre adesivo, neste caso resina UF e aderente (MDF). A adição de nanocelulose em adesivos contribui para mudança em alguns fatores da resina, destacando-se a alteração do comportamento reológico. Isto implica na interação interfacial entre o adesivo e as fibras de madeira. Existem algumas teorias para explicar as forças de adesão, que dependem do tipo de cola e da superfície que ela é aplicada.(DUNKY; NIEMZ, 2002a) . Neste trabalho serão explicadas as seguintes:

Adesão mecânica: Esta teoria relaciona a adesão ou ancoragem física e mecânica, ou seja, o adesivo líquido penetra nos espaços micro e macro da madeira e posteriormente cura nestes espaços. É claro que a força interna da cola, ou coesão, desempenha um papel importante nessa teoria. Para que essa teoria seja validada, espera-se que a coesão do adesivo seja tão alta quanto a das peças a serem coladas, neste caso as fibras do MDF. Assim como uma superfície uniforme do substrato, a viscosidade tem papel fundamental nesta teoria, pois somente se ela está baixa a cola irá penetrar na madeira e efetuar a ancoragem mecânica. Todavia este modelo não pode explicar o mecanismo por trás da falha interfacial. (NEZHAD; STRATAKIS, 2017)

Teoria da difusão química: Neste caso a efetividade da colagem está relacionada com a difusão do segmento de cadeias pelo substrato, tratando-se de uma análise molecular através da interface do polímero. Como esta teoria relaciona a interdifusão, a resistência do compósito formado deverá considerar fatores como peso molecular do adesivo e tempo de contato entre madeira e adesivo. No entanto, esta teoria apresenta limitação na explicação relacionada a este estudo pois a mobilidade de longas cadeias de polímeros é bastante restrita, o que limita a interpenetração molecular proposta.

Adsorção e energia de adesão específica: Esta teoria se sobrepõe à teoria de adesão mecânica e é melhor aceita neste caso (DUNKY; NIEMZ, 2002a). A teoria básica é a seguinte: "Um adesivo adere a uma superfície de substrato porque há forças intermoleculares (forças secundárias) e interatômicas (forças primárias) entre as moléculas e os átomos dos dois materiais.

No setor de madeira, quando relacionado a adesão na interface, do ponto de vista molecular, atribui-se interação a ação das forças secundárias, com exceção de casos específicos. Estas são principalmente, ligações de hidrogênio e atrações eletrostáticas. A adesão ocasionada por forças secundárias intermoleculares é também conhecida por "adesão específica".

A fim de verificar se há ligações químicas primárias entre adesivos sintéticos produzidos por condensação e celulose do painel, Dunky e colaboradores (2002) realizaram intensa investigação com uma série de testes, incluindo longos tempos de reação e altas temperaturas. Durante a formação de painéis de madeira, mesmo quando expostos a prensa quente, estas condições não são reproduzidas. Espera-se que as resinas de condensação tenham pouca ou nenhuma contribuição fundamental de ligações covalentes para a colagem.

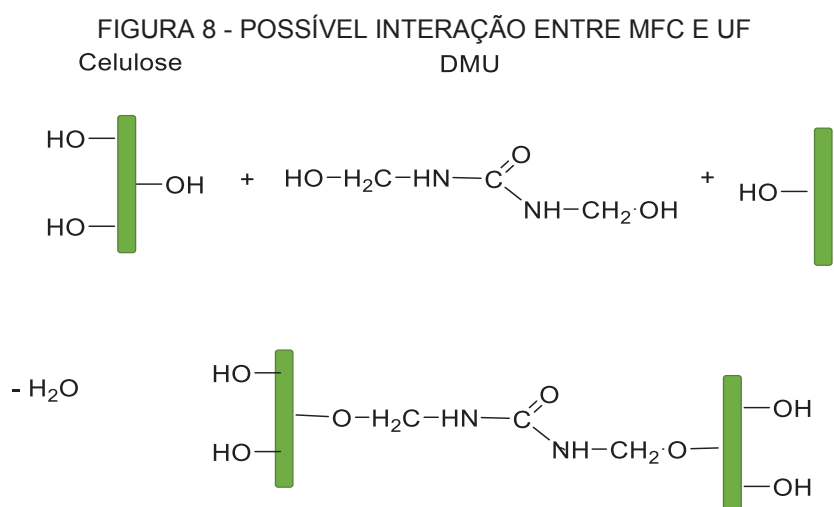
3.5.1 Forças de interação resina adesivo – nanocelulose

Diferentemente das ligações de interface que ocorrem entre as fibras de MDF e a resina, a interfase é definida como a interação entre a matriz, neste caso a resina UF e o reforço (MFC). É mostrada como uma região volumétrica definida, ou seja, heterogênea, compreendendo diferentes tipos de interações, que trará ao compósito

propriedades distintas aos seus componentes (as fases homogêneas). (URIBE; TARPANI, 2017).

3.5.2 Hipótese de interação entre grupos funcionais de resina UF e nanocelulose durante a síntese

Em sua pesquisa Tschurtschenthaler et al. (2012) introduziram suspensões aquosas de nanocelulose durante a síntese do adesivo amínico. Nesta referência é levantada a hipótese que pode ocorrer ligação química covalente entre o reforço e adesivo, devido às condições de pH e temperatura durante a formação do polímero, mas não são realizadas análises espectrométricas para confirmação. Neste caso, poderia ocorrer a ligação entre diferentes metilolureias e os grupos hidroxila da nanocelulose e a reação mais provável seria formar ligações éter estáveis entre eles (FIGURA 8):



Fonte: Adaptado de TSCHURTSCHENTHALER E VEIGEL 2012

A ligação éter parcial e estável entre nanocelulose e as metilolureias seria desejável, porque a ligação de matriz de fibras seria muito mais forte e mais estável do que outras forças de interação (TSCHURTSCHENTHALER; VEIGEL, 2012).

De fato, a interação química entre UF e nanocelulose seria forte, contudo, esta interação ou mesmo as secundárias, como ligações de hidrogênio podem interferir nas propriedades finais do produto, ou na formação da cadeia polimérica do adesivo sintético.

Neste trabalho será avaliado com auxílio de análises espectroscópicas, como RMN e FTIR a composição final dos adesivos sintetizados na presença de MFC comparados com uma amostra padrão para verificar se há ligações covalentes entre UF-MFC.

3.6 CENÁRIO CIENTÍFICO:

3.6.1 Nanocompósitos de nanocelulose

Nanocompósitos de material celulósicos de origem verde e renovável, são considerados como sendo um dos mais promissores no desenvolvimento de novas tecnologias.(KHALIL; BHAT; YUSRA, 2012). O estudo das nanofibras de celulose utilizadas como reforço em material compósito é relativamente novo e foi há cerca de duas décadas atrás que este tema ganhou atenção (EICHHORN et al., 2010; FAVIER; CHANZY; CAVAILLÉ, 1995). Desde então vem sendo fortemente explorado nos mais diversos tipos de aplicações como, adesivos amínicos, revestimento de madeira, filmes biodegradáveis. (GRÜNEBERGER et al., 2015; MACHADO et al., 2014; MAHRDT et al., 2016; VEIGEL; MU; GINDL-ALTMUTTER, 2011). Este interesse no tema é devido às propriedades que as fibras em escala nanométrica proporcionam alta resistência a rigidez e biodegradabilidade (SIRÓ; PLACKETT, 2010).

A otimização das propriedades dos compósitos reforçados com nanofibras ou nanocristais de celulose foi relatada pelos seguintes trabalhos: A adição de nanocristais de celulose modificados quimicamente por 3-aminopropiltrietoxisilano em proporção de 1,5% (m/m) do reforço com relação a resina UF, aplicada a painéis de compensado. Apresentou a redução da emissão de formaldeído em 53.2%. A abordagem utilizada por estes autores para explicar a redução nas emissões é devido a propriedades de adsorção física e quimiosorção dos nanocristais. Simultaneamente esta adição melhorou as propriedades mecânicas, como tração perpendicular em 23,6% adicionando em UF até 1% do mesmo reforço em (m/m) (ZHANG et al., 2011). Neste mesmo trabalho, modificação da superfície química do CNC com grupos hidrofílicos, resultou em piores resultados de molhabilidade nos compósitos. Para concentrações acima de 2% do

reforço lignocelulósico, ocorreu a auto aglomeração da resina resultando em piores resultados mecânicos (ZHANG et al., 2011). O mesmo comportamento também é observado quando adição de 3% de nanocristais de celulose puros, mostrando pior desempenho nas propriedades de fratura, assim como a adição de 5% de MFC piorou o desempenho de painéis com relação à resistência de cisalhamento (HEON KWON et al., 2015). Então sugere-se que proporção adequada entre reforço/ matriz deve ser respeitada a fim de evitar aglomerações.

Na produção de OSB e painéis de partículas contendo até 1% de suspensão aquosa de nanocelulose, foi observado redução nas propriedades inchamento de água (40%) e aumento das propriedades mecânicas em até 16%. Também foram notados o aumento em propriedades como gel time ou reatividade da UF e aumento da viscosidade. Neste trabalho foi concluído que o conteúdo ótimo do reforço em adesivo é de 1% (m/m), pois com a adição de teores acima deste valor, devido ao longo tempo requerido na prensa quente para cura, pode ter causado deterioração da resina nesta etapa, o que seria a causa dos piores resultados mecânicos (VEIGEL; WEIGL; GINDL-ALTMUTTER, 2012).

Foram observadas também a redução de emissões de orgânicos voláteis em até 30%, com adição de MFC em resinas amínicas para produção de laminados de madeira. (LVL) (AYRILMIS et al., 2016). O efeito de redução nas emissões foi negativo a temperaturas acima de 35 °C. Esta é explicada pelo potencial que nanoestruturas tem em absorver formaldeído livre, somados aos efeitos de barreira ou blindagem proporcionada por elas. Sendo que com o aumento da temperatura, fez com que o gás tivesse maior mobilidade.

O aumento das propriedades mecânicas em até 30% foi explicado pelo melhor espalhamento do adesivo nas partículas de madeira, como consequência do maior tamanho de partículas proporcionado pela adição de 1% de MFC em resina UF. Isto faz com que diminua a quantidade de cola que penetra nos microporos da madeira, deixando maior quantidade de cola para atuar de forma efetiva na *bond-line*. (MAHRDT et al., 2016)

Em estudo recente, foi realizada a modificação das superfícies de CNC desta vez com 3-Aminopropiltrietoxisilano. Os resultados obtidos reforçam os mostrados pela

literatura em trabalhos relacionados. Foram relatados melhores resultados mecânicos, de absorção de água e redução nas emissões de formol em painéis de MDF (KHANJANZADEH et al., 2019).

Contudo, há falta de informações na literatura com relação à adição de MFC em resinas UF durante a síntese. De que natureza são as interações ente MFC-UF se o reforço é incorporado desta forma. Por fim, já que é evidente a melhora de propriedades mecânicas, redução de emissões de formaldeído e absorção de água. Faltam respostas com relação a possível otimização de parâmetros físico-químicos referentes a reatividade do polímero, viscosidade, miscibilidade. Estes parâmetros que deverão facilitar a aplicação durante a formação dos painéis. Por isso, neste trabalho buscamos entender estas questões e abrir rotas para estudos que venham completar o cenário científico com relação a aplicação de MFC como reforço polimérico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARO DAS SUSPENSÕES

Suspensão aquosa: Primeiramente foi preparada a pasta de celulose, adicionando-se em solução aquosa 3% (m/v) de polpa de *Eucalyptus spp* branqueada, e após triturado em liquidificador laboratorial. A segunda etapa realizada foi a desfibrilação mecânica realizada em moinho Super Masscolider Masuko Sangyo (FIGURA 9) disponível no Laboratório de Tecnologia da Madeira da Embrapa Florestas (Colombo, Paraná), ajustada a rotação de 1500 rpm e 10 passes. O moinho realiza a desfibrilação por forças de cisalhamento entre uma pedra rotativa e outra fixa a fim de expor a fibra de celulose em celulose microfibrilada em escalas micrométrica e nanométrica formando a suspensão desejada (CLARO et al., 2019). A suspensão produzida foi exposta a uma ponteira ultrassônica (*Vibra-cell Ultrasonic liquid processor-VXC 130*) por 10 minutos para evitar que haja a aglomeração do material e consequentemente a perda ou redução de suas propriedades.

FIGURA 9 – MOINHO SUPER MASSCOLOIDER MASUKO SANGYO



FONTE: O AUTOR, 2019

Suspensão aldeídica: Para o preparo desta suspensão, primeiramente foram trituradas em liquidificador laboratorial 60 g de polpa branqueada de eucalipto sem adição de solvente. Para a desfibrilação no moinho *Super Masscoloider Masuko Sangyo* adicionou-se lentamente a polpa triturada e 2 L e solução de formalina industrial fornecida pela empresa GPC Química (Araucária, Paraná), inicialmente com concentração de 44,0% em temperatura de estocagem 40 ± 10 °C. Para esta suspensão também foi ajustada a rotação de 1500 rpm e 10 passes para processamento no moinho coloidal. Após formada a suspensão aldeídica, a fim de evitar aglomeração esta foi exposta à ponteira ultrassônica (*Vibra-cell Ultrasonic liquid processor- VXC 130*) por 10 minutos.

4.2 SÍNTESE DA RESINA

Para todas as sínteses produzidas (item 4.1) as reações foram realizadas basicamente em duas etapas. A razão molar inicial (R_{Mi}) entre formaldeído e ureia (F/U) foi de 2,10 na primeira etapa com aquecimento lento até 95 °C sob condições básicas; o ajuste de pH foi realizado com solução de hidróxido de sódio (NaOH, 25% m/v) até pH 7,5 sendo que esta primeira etapa consiste na hidroximetilação da ureia e formação de pontes metileno éter (PARK et al., 2003). Na segunda etapa ocorre a condensação ácida, com a degradação das pontes metileno éter e liberação de formaldeído, bem como a formação das pontes metilênicas (CHRISTJANSON; PEHK; SIIMER, 2006). O pH reacional foi diminuído para 5,0 com ácido fórmico (CH₂O₂) e mantido a temperatura de 95 °C durante aproximadamente 1 h. Por fim, realizou-se o ajuste de pH para 7,5 e adição da ureia final e RM (F/U) final 1,20 para capturar o formaldeído não reagido (WANG et al., 2018). O teor de sólidos nominal foi de 63%. Para as resinas reforçadas com MFC, a adição do reforço ocorreu na primeira etapa por meio de agitação vigorosa a temperatura (25 °C). As incorporações de MFC foram realizadas de acordo com a TABELA 1. As sínteses das resinas e avaliações físico químicas relacionadas a estas foram realizadas no laboratório de P&D da GPC-Química S/A. Para produção das resinas com reforço de MFC substituiu-se parcialmente na primeira etapa de síntese: Na resina UF 0.5% MFC a água por suspensão aquosa e para a resina UF 1.0% MFC foi substituído

água + formaldeído, por suspensão aquosa + suspensão aldeídica, de acordo com a tabela:

Tabela 1 QUANTIDADES DE REFORÇOS ADICIONADOS DURANTE A SÍNTESE

	UF Padrão	UF 0.5% MFC	UF 1.0% MFC
% MFC	0	0,5	1,0
	-	Suspensão Aquosa	$\frac{1}{2}$ Suspensão aldeídica + $\frac{1}{2}$ suspensão aquosa

FONTE: O AUTOR 2019

4.2.1 Avaliação físico-química da resina

Tolerância da água (proporção resina (g) / água (g)): foi determinada pela quantidade de água que é possível adicionar a 1 g de resina até esta solução apresentar separação de fases a 25 °C.

Teor de não voláteis e pH: O teor de sólidos não voláteis das resinas foi determinado como descrito pela norma ASTM D1490-01 em que 1 g de resina UF foi seca a 103 °C durante 24 h, em triplicata. O pH foi realizado a 25 °C (medidor de pH modelo SevenCompact TM).

Tempo de gel (gel time): Com base no teor de sólidos da resina, 1,5% de solução catalisadora comercial ácida (20%), e 1 g de resina foram colocados em um tubo de ensaio em banho-maria a 100 °C. A mistura de resina foi agitada com uma mola de arame até geleificação de resina. Este procedimento foi realizado 24 h após a síntese.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES E DAS RESINAS SINTETIZADAS

Espectroscopia no infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR): Os ensaios de FTIR foram realizados em espectrofotômetro Bruker Tensor 37, em modo de absorbância com 64 varreduras (*scans*) e resolução de 4 cm⁻¹, com varredura de 400 a 4000 cm⁻¹, o equipamento está localizado no departamento de química da Universidade Federal do Paraná. As amostras de resina foram previamente curadas por 24 h a 105

°C. As amostras das suspensões foram expostas pelo mesmo período a temperatura de 60 °C. As amostras foram misturadas com brometo de potássio (KBr) para formação de pastilhas e posterior caracterização.

Ressonância magnética nuclear (RMN): Os espectros de ^1H e desacoplamento inverso de ^{13}C foram obtidos em equipamento Bruker Avance DPX 300 (operando a 300 e 75 MHz para os núcleos ^1H e ^{13}C , respectivamente), equipamento localizado no departamento de Química da Universidade Federal do Ceará. O preparo das amostras foi realizado com a solubilização de 300 μL de resina não curada em 300 μL de DMSO-D6 (Dimetilsulfóxido-D6).

Microscopia eletrônica de transmissão (MET): Foram realizadas análises das estruturas e dimensões da MFC em suspensão aquosa, de formaldeído e na resina. A análise foi conduzida em um microscópio eletrônico de transmissão, modelo JEM 1200 EX-II da JEOL com resolução de 0,5 nm e magnificação de até 600 kX, equipamento localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná. Duas gotas de cada amostra foram diluídas em 50 mL de água destilada e submetidas a ultrassom. Uma gota de cada diluição foi depositada sobre uma grade de cobre (Cu) revestida com 43 *mesh* filme de carbono. As grades permaneceram em estufa a 60 °C por 24 h antes da realização dos ensaios.

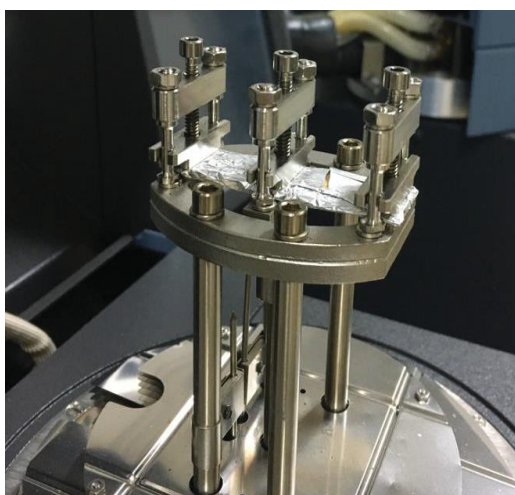
Reologia: Foi realizada em um viscosímetro Brookfield DV-II + PRO. O *spinde* escolhido foi o modelo SC4-21. Primeiramente, o equipamento foi ajustado para aplicar força de cisalhamento variando de 0 a 200 s^{-1} (primeira rampa) e de 200 a 0 s^{-1} (segunda rampa) para avaliar a histerese da resina. Em um segundo momento, foram realizados testes com taxa de cisalhamento constante de 200 s^{-1} por 5 min, registrando a viscosidade a cada 30 s. Todos os testes foram realizados em temperatura de 30 °C.

4.4 PARÂMETROS VISCOELÁSTICOS

Análise dinâmico mecânica (DMA): Os ensaios foram conduzidos em um equipamento DMA Q800 (TA Instruments, New Castle, DE, USA a fim de investigar propriedades de módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') das resinas sintetizadas, o equipamento está localizado na Embrapa - Florestas. O compósito foi

preparado com lâminas de *Pinus spp* previamente secas por 24 h em uma estufa a 60 °C e cortadas com um bisturi nas dimensões 60 x 13 x 18 mm. Adicionou-se sob as lâminas aproximadamente 180 mg de cada resina sintetizada. A resina foi espalhada sob a superfície de duas lâminas com o auxílio de uma espátula para a formação de um sanduíche. O intuito deste ensaio foi investigar a cura *in situ* das resinas. O equipamento foi ajustado com rampa de temperatura de 30 a 250 °C e taxa de aquecimento 2 °C /min, carga estática de 5 N, oscilação na amplitude de 30 µm e frequência de 1 Hz. O acessório (*clamp*) escolhido para esta análise foi o *dual cantilever*, o qual realiza ensaio dinâmico de flexão (FIGURA 10) (CADEMARTORI et al., 2019).

FIGURA 10 – APARATO *DUAL CANTILEVER* SELECIONADO PARA AS ANÁLISES DE DMA



FONTE: O AUTOR 2019

4.5 ANÁLISES TÉRMICAS DAS RESINAS

O comportamento térmico das resinas foi monitorado por análise termogravimétrica (TGA) em equipamento SDT Q600 (TA Instruments, New Castle, DE, USA) acoplado a um espectrômetro de massas (MS). A rampa de aquecimento foi de 30 a 600 °C, a taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar sintético comprimido com fluxo de gás 50 mL/min. Para cada ensaio, inseriu-se aproximadamente 2 mg de amostra em cadinhos de platina. A massa selecionada para avaliação no MS durante a corrida foi $m/z = 30$.

4.6 PREPARO DOS PAINÉIS MDF

Nesta etapa foram preparados três (3) painéis MDF com as resinas sintetizadas, sendo uma das resinas a amostra padrão sem adição de MFC. As fibras utilizadas para este experimento foram de *Eucalyptus spp.*

Após secagem das fibras de madeira (2 a 3% de umidade), foi aplicado o adesivo aglutinante (resina 11% ($m_{\text{resina}}/m_{\text{fibras}}$) e emulsão de parafina 1% ($m_{\text{parafina}}/m_{\text{fibras}}$) para depois serem dispostas na encoladeira (FIGURA 11). A aplicação da resina foi realizada por bicos aspersores com ar comprimido durante 3 minutos, simultaneamente à homogeneização por meio da rotação do tambor da encoladeira. Devido a uma variedade de ácidos orgânicos hidrossolúveis da madeira que, quando em contato com o adesivo, reduz o pH da mistura, não é necessária a adição de um acelerador, visto que a resina cura em uma faixa ácida de pH, de cerca de 4,5 a 4,8.

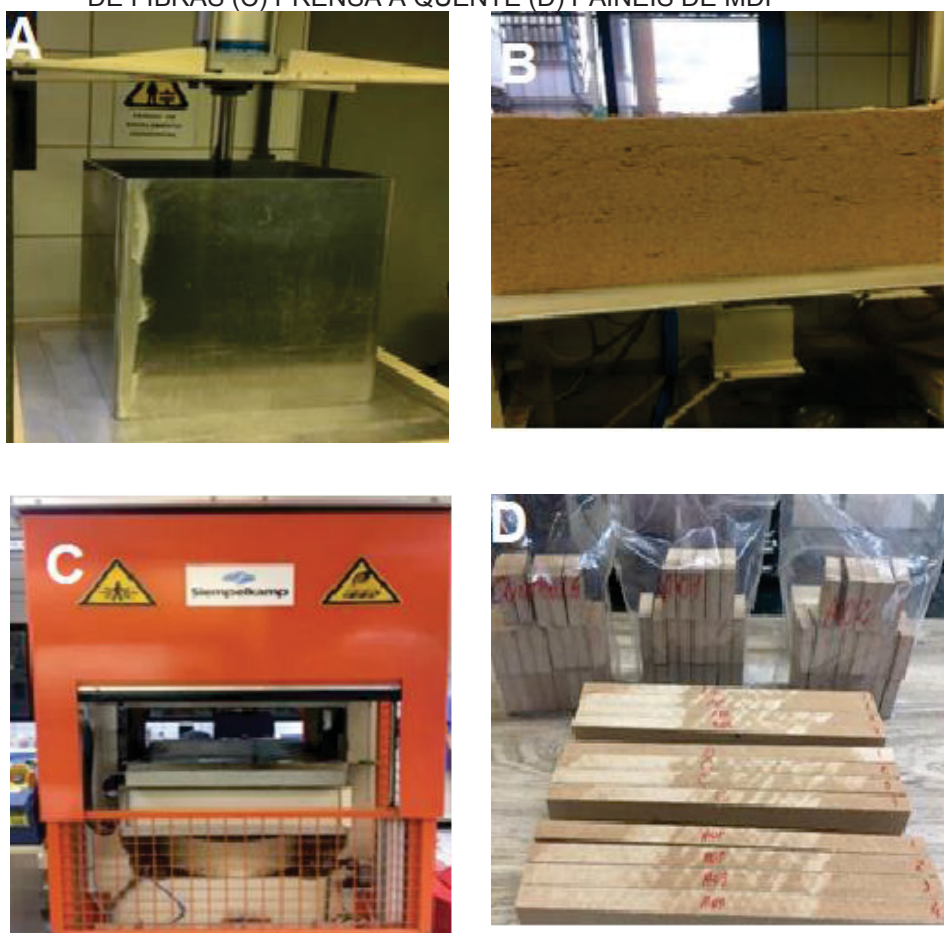
FIGURA 11 – ENCOLADEIRA COM SISTEMA DE BICOS ASPERSORES



A massa de fibras misturada com resina foi então transferida manualmente para uma caixa formadora (FIGURA 12), e prensada com uma placa de alumínio para formação do colchão. Posteriormente, o colchão foi transferido para um sistema hidráulico para aplicação de pressão de 1,14 MPa por 20 s. Em seguida, o material pré-prensado foi disposto em uma prensa hidráulica laboratorial Siempelkamp (Krefeld,

Alemanha), para simular a aplicação industrial com ciclo de prensagem por 140 s com pressão de 4 Mpa a 180 °C. Durante a prensagem a quente, a pressão foi controlada para que os painéis atingissem 16 mm de espessura (MAHRDT et al., 2016). Após, as amostras foram climatizadas a temperatura de 25 °C. Foram obtidos 3 painéis de 370 x 370 mm com 16 mm de espessura, cada painel com um tratamento de resina. A produção e os ensaios relacionados a caracterização dos painéis foram realizados em Botucatu-SP, no laboratório de pesquisa e desenvolvimento da Duratex/ SA.

FIGURA 12 - PRODUÇÃO DE MDF EM ESCALA PILOTO – (A) CAIXA FORMADORA (B) COLCHÃO DE FIBRAS (C) PRENSA A QUENTE (D) PAINÉIS DE MDF



FONTE: O AUTOR 2019

4.7 ANÁLISES FÍSICAS E MECÂNICAS DOS PAINÉIS DE MDF

4.7.1 Emissão de formaldeído dos painéis de MDF

As análises de emissão de formaldeído foram realizadas por meio de duas metodologias. Primeiramente pelo método *perforator* de acordo com a norma ABNT NBR 15316. Neste ensaio o formaldeído contido nos painéis de MDF é solubilizado em solvente orgânico (tolueno), o qual é arrastado para a água por destilação. O processo ocorre durante 2 h, para após resfriada a água com formaldeído ser coletada e analisada por espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis). Os reagentes analíticos utilizados para esta reação foram a acetilacetona e acetato de amônio, que reagem por meio da reação de Hanzch para formar a 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL). Este composto foi identificado e analisado no comprimento de onda de 412 nm. A quantificação foi realizada por meio da construção de uma curva de calibração.

A outra metodologia de determinação de emissão de formaldeído utilizada foi o método dessecador. Placas de MDF foram colocadas em um dessecador desprovido de material dessecante, para que então formaldeído possa ser coletado por arraste em uma placa de petri com água. Esta etapa da análise é realizada durante 2 h a temperatura controlada de 25 °C. O método de quantificação é equivalente ao ensaio do *perforator*, com acetilacetona e acetato de amônio a partir da reação de Hanzch (MAGALHÃES; ARTNER, 2018).

4.7.2 Propriedades físicas e mecânicas dos painéis de MDF

As propriedades mecânicas e físicas foram realizadas com base na norma ABNT NBR 15316-2 para painéis de fibras de média densidade. Os corpos de prova foram estabilizados em câmara climática até atingir a umidade de equilíbrio, nas condições de $(65 \pm 5) \%$ de umidade relativa e temperatura de $(20 \pm 3) ^\circ\text{C}$. Os números de amostras utilizadas em cada ensaio estão indicados entre parênteses

Absorção em água: Amostras de MDF de 50 x 50 mm ($n = 6$) foram colocadas em água durante 24 h a temperatura de 20 °C. Absorção em água foi determinada a partir do aumento em massa do painel, o qual foi expresso em porcentagem.

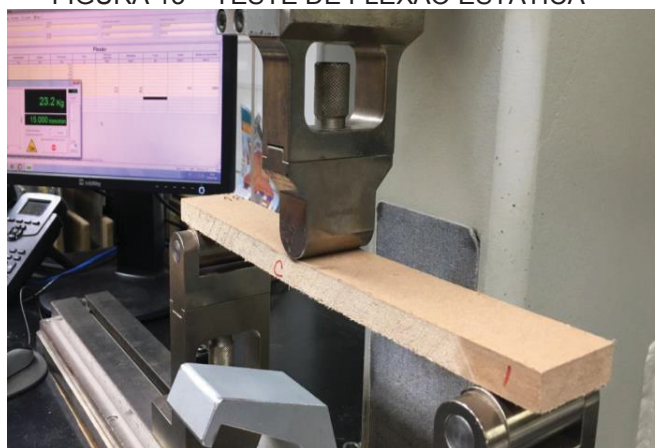
Inchamento: Da mesma forma que a absorção, no inchamento as amostras de MDF foram imersas em água por 24 h a 20 °C. O resultado foi expresso em porcentagem e representou a variação em espessura entre amostra inicial e final 50 x 50 mm ($n = 6$).

Densidade: Determinou-se a densidade dos painéis de MDF pelo quociente entre a massa da amostra pelo seu volume ($n=6$). Os valores obtidos nesta análise foram avaliados estatisticamente utilizando o teste ANOVA – *One way* com nível de confiança de 95%.

Resistência à tração perpendicular: Amostras de 50 x 50 mm foram confeccionadas para a realização dos ensaios de tração perpendicular em uma máquina universal IMAL IB 600 ($n=6$).

Flexão estática: Os ensaios mecânicos de flexão estática (FIGURA 13) foram realizados em uma máquina universal IMAL IB 600 e carga estática de 0.5 N. Para cada tratamento foram utilizadas 4 peças 330 mm x 50 mm x 14 mm. A partir dos ensaios de flexão estática, determinou-se o módulo de elasticidade (MOE) e módulo de ruptura (MOR).

FIGURA 13 – TESTE DE FLEXÃO ESTÁTICA



FONTE: O AUTOR 2019

Perfil de densidade: O perfil de densidade dos painéis MDF foi determinado por atenuação de raios-X em 3 amostras de 50 x 50 mm para cada tratamento, obtendo-se

o gradiente de variação ao longo da espessura das amostras e a média. Utilizou-se um equipamento GreCon modelo DAX 6000 (FIGURA 14). O equipamento foi ajustado a uma corrente de 0,1 mA, voltagem de 33 kV, ângulo de radiação e 11° colimação dos feixes 100 e 50 μm (QIN et al., 2017). Os valores mínimos e máximos obtidos nesta análise foram avaliados estatisticamente utilizando o teste ANOVA – *One way* com nível de confiança de 95%.

FIGURA 14- ENSAIO DE ATENUAÇÃO DE RAO X EM PAINÉIS DE MDF.



FONTE: O AUTOR 2019

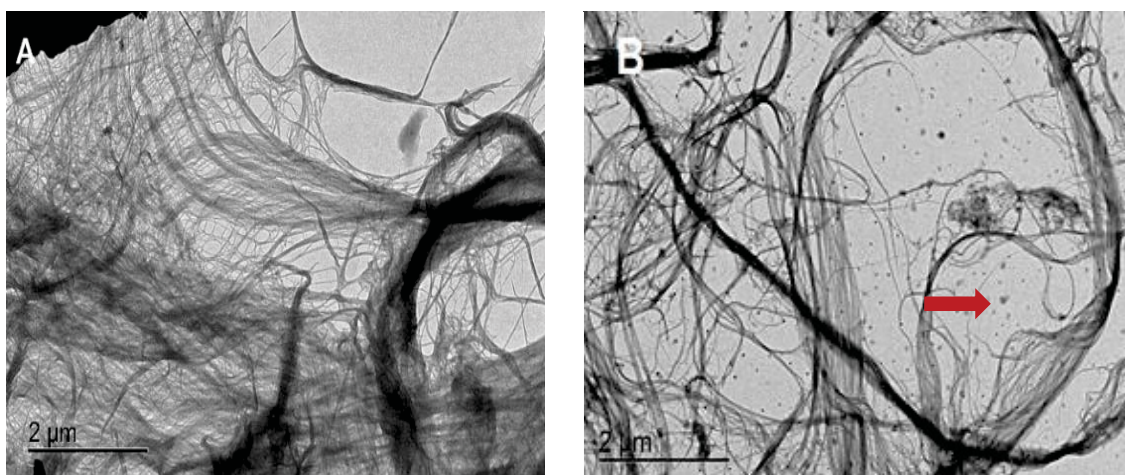
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES DE MFC

5.1.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) - Morfologia da MFC

A desintegração por processo mecânico da polpa branqueada de celulose pode gerar material não homogêneo, que pode conter fibras, fragmentos de fibras e fibrilas (CHINGA-CARRASCO, 2011). A morfologia destas fibras pode estar relacionada com pré-tratamento quando aplicado, número de passes, pressão aplicada durante a desfibrilação, concentração e origem da polpa. Esses parâmetros foram mantidos os mesmos durante as desfibrilações. A técnica de MET foi utilizada para verificar se a alteração do solvente de água para formalina causou alguma alteração na morfologia da MFC (FIGURA 15).

FIGURA 15 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE (A) SUSPENSÃO AQUOSA COM 3% MFC, (B) SUSPENSÃO ALDEÍDICA COM 3% MFC.

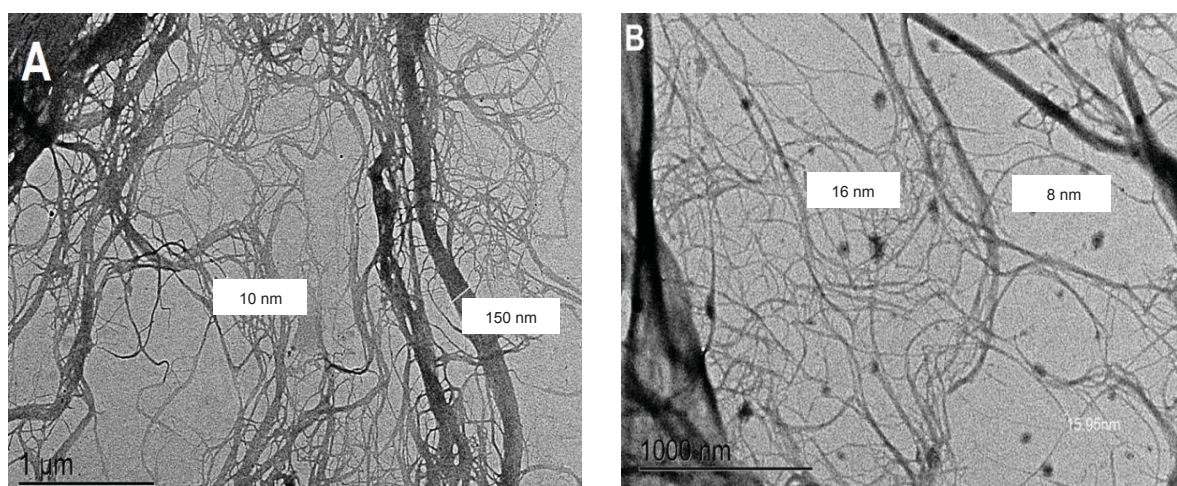


A (FIGURA 15-A) mostra a rede de microfibrilas formadas na suspensão aquosa, confirmando a desfibrilação por processo mecânico da celulose a partir da parede celular da polpa branqueada. A (FIGURA 15-B) mostra a MFC com a troca de solvente para suspensão aldeídica (troca do solvente por formalina). Para o preparo das amostras foi necessário expô-las em uma grade e secá-las à 60 °C por 24 horas. O calor aplicado

para secagem pode ter induzido uma auto condensação do formaldeído (WALKER, 1944), resultando em pontos dispersos entre as microfibrilas, indicado pela seta na cor vermelho.

As dimensões das estruturas de celulose também foram medidas e são mostradas na FIGURA 16. É possível observar nas imagens de MET múltiplos diâmetros para ambas as suspensões. A suspensão aquosa (FIGURA 16-A) apresenta dimensões que variam entre 10 nm a 150 nm, enquanto para suspensões com formalina como solvente (FIGURA 16-B) os menores diâmetros medidos foram de aproximadamente 8 e 16 nm.

FIGURA 16 - MAGENS MET DE (A) SUSPENSÃO AQUOSA COM 3% MFC, (B) SUSPENSÃO ALDEÍDICA COM 3% MFC.



A partir das imagens obtidas por MET, observou-se que a morfologia das microfibrilas de celulose permaneceu semelhante e a alteração do solvente não afetou o processo na formação das micro e nano estruturas. A ciência de compósitos considera que quanto mais fina a fibra, maior será sua força (GRIFFITH, 1921). Então, a formação de estrutura de celulose em escala nanométrica no diâmetro é fundamental para otimização das resinas.

A celulose é um biopolímero que possui regiões com estruturas altamente organizadas (cristalinas) que, quando em escala nanométrica, a inclusão desses domínios cristalinos deverá contribuir para o aumento da rigidez e elasticidade do material, enquanto é esperado que as regiões amorfas contribuam para flexibilidade e

plasticidade (LIN; DUFRESNE, 2014). A MFC também possui grupos hidroxilas parcialmente reativos, que em suspensão terão maior área superficial de contato com a matriz. Isso pode ocasionar maior disponibilidade para interações de ordem primária ou secundária entre os grupos hidroxilas das microfibrilas com os grupos funcionais da resina ou da madeira (HU et al., 2014). A soma dessas propriedades deverá gerar mudanças no comportamento tanto do adesivo quanto no painel, mesmo com pequenas adições do reforço.

5.1.2 Caracterização química das suspensões de MFC por FTIR

A fim de verificar os grupos funcionais presentes nas suspensões de MFC, as amostras foram submetidas a ensaios de FTIR. A (FIGURA 17) mostra os espectros das suspensões de MFC preparadas com água (suspensão aquosa) e utilizando formaldeído 44% como solvente (suspensão aldeídica). Pelo perfil dos espectros é possível observar que as duas amostras (suspensão aquosa 3% e aldeídica) apresentaram bandas características da celulose (TABELA 2).

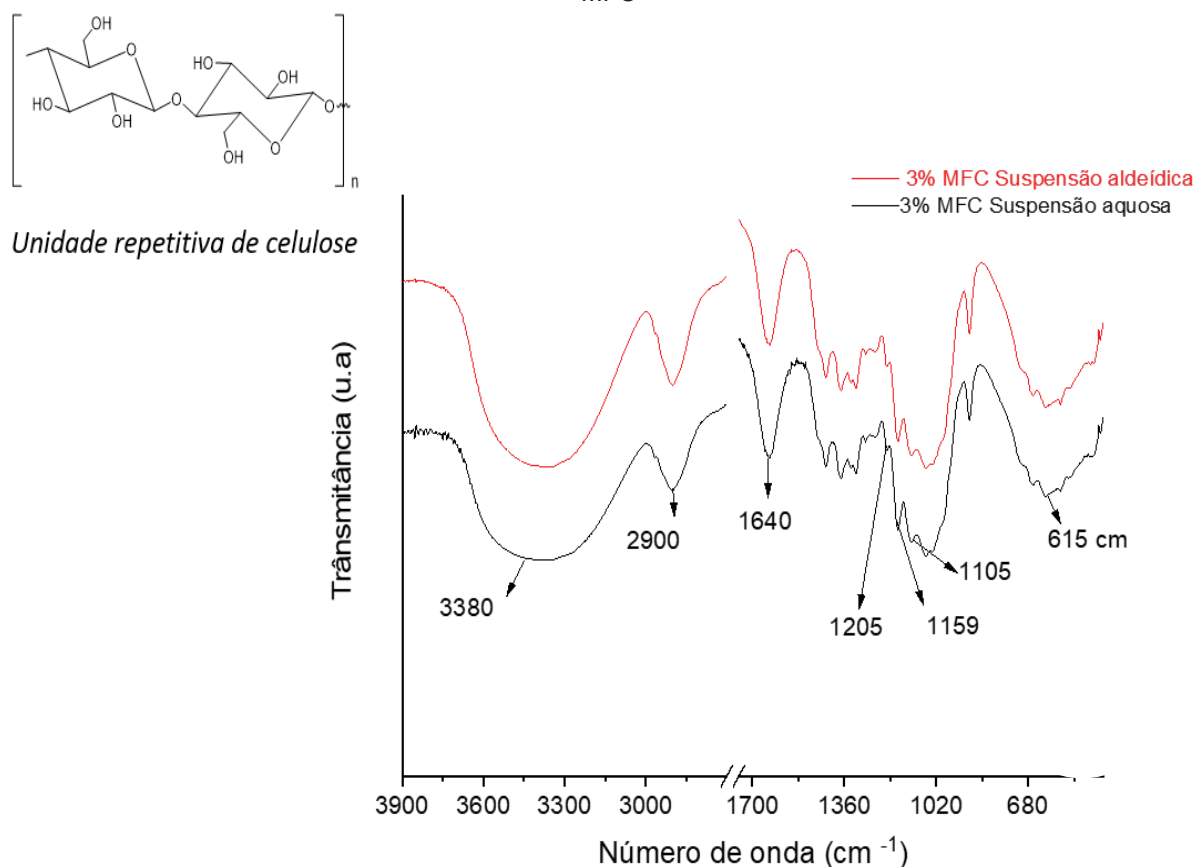
TABELA 2 - DESCRIÇÃO DAS BANDAS IDENTIFICADAS NOS ESPECTROS DE FTIR DAS SUSPENSÕES DE MFC

Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo	Tipo de vibração	Grupo funcional
3380	larga	Estiramento	- OH (H-ligado)
2950	Estreita	Estiramento	C-H
1640	Estreita	Flexão	- OH da água absorvida
1380		Estiramento	CH Planar
1205		Flexão	C-OH
1105		Estiramento	C-O-C

Em 3380 cm⁻¹ está localizada a região do OH que consiste em uma banda larga referente ao modo vibracional dos grupos hidroxilas, ou as ligações de hidrogênio

intramoleculares da celulose (FIGURA 17). Em 2950 cm^{-1} a banda é atribuída às ligações simétricas e assimétricas do grupo CH_2 . Já a banda localizada em 1640 cm^{-1} , região do alongamento da carbonila, refere-se à água adsorvida e à flexão da ligação O-H (MORÁN et al., 2008). Na sequência, o estiramento simétrico e flexão por balanço de CH_2 (1430 , 1315 e 1380 cm^{-1} respectivamente). Em 1280 - 1242 cm^{-1} estão as são bandas referentes à ligação aril-aquil-éter (C-O-C). As bandas de flexão no plano de COH (1205 cm^{-1}) e movimentos de C-O-C pela ligação β -glicosídica são representados em 1105 cm^{-1} e 1059 cm^{-1} (MUHAMAD et al., 2019).

FIGURA 17 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DAS SUSPENSÕES AQUOSA E ALDEÍDICA DE MFC



Nesta etapa, a alteração do solvente de água para base orgânica, a formalina, que atua como auxiliar durante o processo de desfibrilação mecânica da celulose, não ocasionou nenhuma alteração nos grupos funcionais da MFC utilizada como reforço nas resinas.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS URÉICAS SINTETIZADAS

5.2.1 Propriedades físico-químicas

As propriedades físico-químicas das resinas UF sintetizadas estão resumidas na (TABELA 3). A adição da MFC como reforço às resinas UF não alterou o pH para ambas as condições, 0,5 e 1,0%. O teor de sólidos não-voláteis manteve-se em torno de 62% e aumentou de acordo com a quantidade de MFC incorporada à resina UF. Diferenças encontradas no tempo de gel não são substanciais, permanecendo em torno de 45 s

TABELA 3- PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE UF E UF NÃO MODIFICADAS SINTETIZADAS COM MF

	<i>UF Padrão</i>	<i>UF 0,5 % MFC</i>	<i>UF 1,0 % MFC</i>
pH à 25 °C:	8.3	8.5	8.5
Tempo de gel à 100 °C (s):	46 (1)	49 (0.5)	42 (0.5)
Teor de não voláteis (%):	61.6 (0.6)	62 (0.5)	63.4 (0.5)
Tolerância à água (g UF/ g H ₂ O)	1:3	1:3	1:3

Valores entre parênteses correspondem ao desvio-padrão.

As resinas utilizadas na fabricação de MDF devem possuir parâmetros físico-químicos específicos de acordo com Meyer (1979). Estes parâmetros são: baixa viscosidade, cura rápida e teor de sólidos (50-65%). Por último, o pH deve ser ajustado para alcançar vida útil adequada ou vida de armazenamento (*shelf-life*) (PIZZI; MITTAL, 2003). Neste caso, como o meio ácido atua como acelerador da cura de resina, a mudança do pH para valores mais baixos pode ser prejudicial, pois ocorrerá a geleificação, ou o início da formação da rede tridimensional do polímero, impossibilitando a aplicação pelo aumento excessivo da viscosidade.

A não alteração das propriedades físico-químicas das resinas é um bom indicativo, sugerindo que a metodologia de incorporação de MFC desenvolvida no presente estudo não interfere significativamente na subsequente aplicação da resina.

Estudos prévios que relatam a adição bicomponente de MFC em resinas comerciais UF mostram grande aumento no tempo de gel. Este acréscimo chega a 16 s, comparando resina UF padrão com resina incorporada com 1% de MFC em suspensão aquosa (VEIGEL; WEIGL; GINDL-ALTMUTTER, 2012). Isto se deve ao fato da água adicionada em excesso pela introdução da suspensão, que também acarreta a redução de sólidos do adesivo (66% para 45,6%). Em termos de aplicação, a falta de reatividade do polímero ou excesso de água faz com que durante a prensagem a quente, seja necessário o aumento de temperatura ou maior tempo de exposição a determinada temperatura. Uma das consequências desse ajuste, pode ser a degradação da resina, o que, consequentemente, resultará em redução das propriedades mecânicas dos painéis. A metodologia de incorporação de MFC desenvolvida no presente trabalho fez com que o excesso de água da suspensão de MFC fosse adicionado durante a primeira etapa da síntese. Com isso, foi possível manter as propriedades físico-químicas das resinas incorporadas com MFC similares à resina UF padrão. Isto sugere que esta metodologia é uma boa opção para superar essas limitações impostas pela resina UF e descritas em estudos prévios.

As fibras longas e finas da MFC possuem grupos hidroxilas que interagem entre si formando ligações de hidrogênio temporárias entre elas e entre os grupos funcionais da resina. O resultado é o aumento significativo da viscosidade da UF (GINDL-ALTMUTTER; VEIGEL, 2015; MAHRDT et al., 2016). Em casos onde resinas possuem alta viscosidade, é possível melhorar o fluxo na aplicação para formação de compósitos, adicionando água a mistura (PIZZI; MITTAL, 2003).

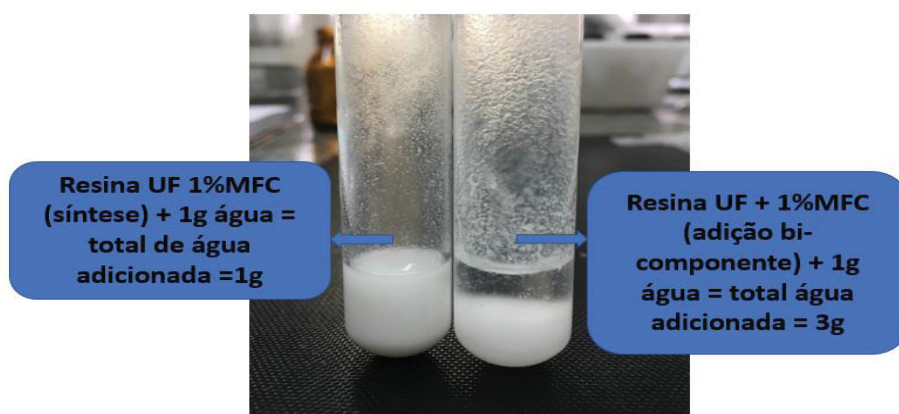
A mistura simples ou bi componente de resina e suspensões aquosas de MFC, faz com que ao mesmo tempo ocorra o aumento da viscosidade e a provável redução da miscibilidade, pois junto ao MFC sólido é adicionada água da suspensão. Portanto, se for necessário adicionar mais água em resina reforçada para melhorar a fluidez durante a aplicação devido ao aumento da viscosidade, esta adição não será possível. Isto porque o limite de tolerância à água já foi alcançado pela água em excesso da suspensão por adição simples. Resultados relacionados à tolerância em água não foram mostrados em outros trabalhos (MAHRDT et al., 2016; PARK et al., 2017). Por outro lado, o problema da miscibilidade foi superado neste trabalho a partir da metodologia

desenvolvida para incorporação da MFC. Parte do solvente da suspensão de MFC é introduzido como reagente durante a reação de síntese, seja na forma aquosa ou por adição do aldeído, ambos reagentes que compõe as suspensões estão inclusos da formulação da resina.

Na (FIGURA 18) consta os resultados para o ensaio de tolerância à água (25°C), realizado 30 dias após síntese das resinas. Esse tempo foi previamente determinado, pois a redução da miscibilidade de resinas amínicas ocorre durante a *shelf-life*. Isto é, a alteração da miscibilidade é uma consequência do aumento do tamanho da cadeia polimérica, e este fator deve ser considerado nas análises.

No tubo de ensaio a esquerda há 1 g de resina UF 1% MFC (com MFC adicionado durante a síntese) + água (1 g), enquanto no tubo de ensaio à direita é simulada a adição bicomponente - Resina UF Padrão + 1% de suspensão de MFC (3% MFC + 97% água) + 1 g de água (FIGURA 18). Após 24 h do início ensaio, a resina incorporada com MFC durante a síntese permanece miscível a água (1:1), pois não há separação de fases. Já na mistura simples foi verificada a separação de fases. Observe-se a presença de água na parte superior e como corpo de fundo o polímero sintético + MFC. Este resultado já era esperado, já que a resina no qual o MFC não foi introduzido durante a síntese deve se aproximar do limite de tolerância a água quando adicionado à suspensão aquosa.

FIGURA 18 - TOLERÂNCIA À ÁGUA (1: 1) DE RESINAS AMÍNICAS: UF 1% MFC INCORPORADO DURANTE A SÍNTESE (ESQUERDA), UF 1% DA SUSPENSÃO MFC ADICIONADA COMO UMA MISTURA SIMPLES (DIREITA).



FONTE: O AUTOR 2019

Por fim, a adição de 1% de MFC durante a síntese e o bom desempenho nas propriedades físico-químicas foi possível devido à troca do solvente da suspensão de água por formaldeído, mantendo os teores de sólidos, tempo de gel e miscibilidade. Caso esta adição de 1% de MFC ocorresse com solvente aquoso por exemplo, para manter o teor de sólidos seria necessária a destilação na etapa final de síntese. A destilação pode trazer como consequência a aglomeração das microfibrilas ou então a redução de miscibilidade, que trazem pior performance na aplicação e nos compósitos.

5.2.2 Morfologia da resina incorporada com MFC após cura

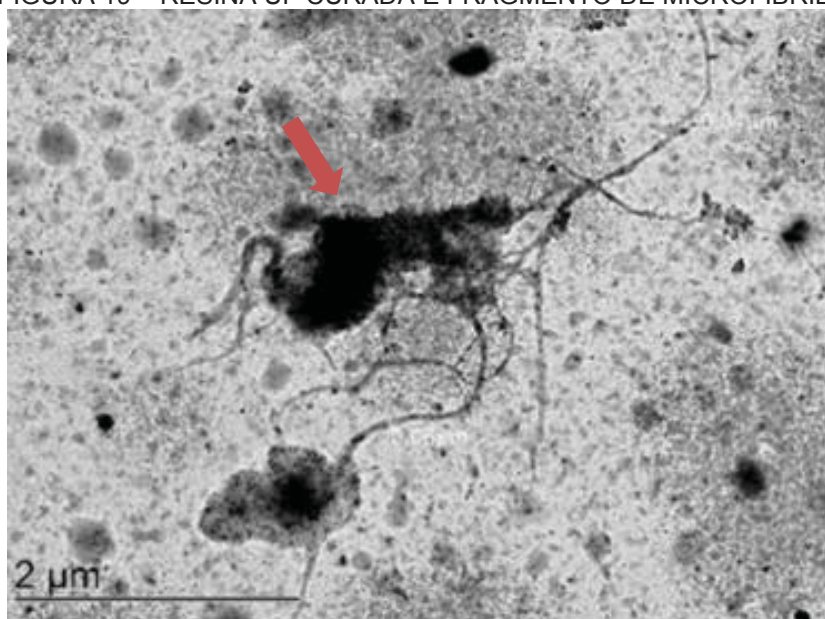
Outro fator investigado é se a adição de MFC no início da síntese da resina UF, apesar de exposta a temperatura alta e variações de pH traz alguma alteração morfológicas na composição da amostra (resina + reforço).

Polímeros termofixos como resina UF possuem morfologia comumente amorfa. A introdução de fase heterogêneas em resina termofixa foi explorada em trabalho anterior. A proposta foi a inclusão de uma fase cristalina de policaprolactona (PCL) em resina epóxi. A introdução dessa fase cristalina fez com que ocorresse a mudança do centro de nucleação do PCL na blenda polimérica e consequente aumento da cristalinidade. A nucleação é o processo onde as cadeias emaranhadas do polímero se orientam em uma conformação adequada se alinhando em um padrão tridimensional perfeito, chamado núcleo. Este processo resultou na mudança da morfologia da blenda trazendo regiões heterogêneas parcialmente cristalinas na composição (LÜTZEN; GESING; HARTWIG, 2013).

A (FIGURA 19) mostra um fragmento MFC disperso em resina ureia-formaldeído. Para o preparo de amostras, a resina reforçada foi exposta a alta temperatura (60 °C) por 24 horas, visto que a temperatura atua como acelerador de cura, favorecendo a reticulação do polímero. Como observado em estudo anterior com este mesmo polímero sintético, após a cura, a morfologia do polímero UF apresenta-se em forma de esferas (NURYAWAN et al., 2016). No presente trabalho, o formato dessas esferas apresentou-se em tamanhos variados e a morfologia da microfibrila permaneceu inalterada após a resina curada. A (FIGURA 19) também mostra um conglomerado de resina na fibra

mostrado pela seta vermelha, indicando que a presença de MFC na resina pode ter atuado como facilitador na formação da rede tridimensional. A compreensão da contribuição do MFC durante a cura da resina é explorada em maior detalhes nas análises espectroscópicas e de DMA.

FIGURA 19 – RESINA UF CURADA E FRAGMENTO DE MICROFIBRILA



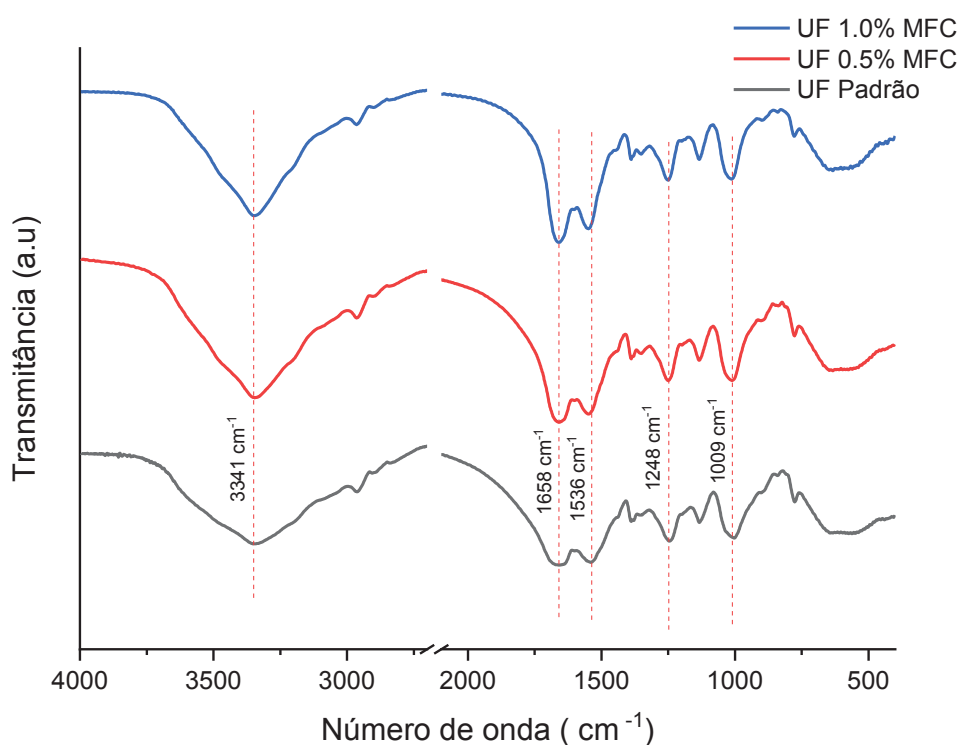
Apesar da resina UF ser normalmente classificada como polímero amorfo e reticulado há evidências de alguma cristalinidade nelas (LIU et al., 2017). A formação de partículas esféricas pode ser responsável pela semi-cristalinidade desse tipo de adesivo. Em outras palavras, partículas globulares/nodulares podem ser centro de nucleação para formação de cristais (LIU et al., 2017; NURYAWAN et al., 2016).

5.2.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das resinas sintetizadas

O resultado da condensação por adição entre ureia e formaldeído pode ser denominado quimicamente como poli (metileno metileno-éter hidroximetilureias), que possui uma estrutura complexa com várias bandas no espectro.

A (FIGURA 20) apresenta espectros das resinas UF curadas, padrão e as sintetizadas com diferentes quantidades de MFC. Uma forte absorção em 3341 cm^{-1} está relacionada aos estiramentos, N-H e O-H. Além disso, a banda nessa área pode ser atribuída a subprodutos como água do polímero e formaldeído livre. (AZEEM ARSHAD et al., 2017; ROUMELI et al., 2012). Em 2962 cm^{-1} uma pequena banda é atribuída ao modo simétrico de estiramento C – H do CH_2 do éter, CH_2OH e N – CH_2 .

FIGURA 20 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO MÉDIO DAS RESINAS UF SINTETIZADAS COM E SEM MFC



Bandas típicas dos grupos funcionais de resina amínicas estão localizadas entre $1660\text{--}1530\text{ cm}^{-1}$. Elas são pertencentes à carbonila ($\text{C} = \text{O}$), de estiramento da amida primária e ao -N-H (uréia), respectivamente (KANDELBAUER et al., 2007). A banda em 1658 cm^{-1} de resinas UF com MFC apresentam-se mais largas. Para bandas relacionados ao N-H (1536 cm^{-1}) é observado ligeiro deslocamento (TABELA 4), ou seja, nesta região há mudança de bandas para números de ondas maiores em resinas nas quais o MFC foi incorporado. Este deslocamento pode estar relacionado a diferentes substituições de grupos hidroximetil nas amidas.

Bandas entre 1320–1450 cm^{-1} com baixa intensidade podem ser atribuídas ao alongamento das vibrações C–N da amida I e II ou atribuídas ao estiramento C – H e –O – H de vibrações de flexão do metanol (SMITH, 1999). Uma banda intensa a 1248 cm^{-1} é atribuída a vibrações de estiramento C-N da amida II (KHAN et al., 2014).

A banda a 1159 cm^{-1} é relacionada aos trechos assimétricos de N – CH₂ – N e –C – O – C– de ligações de éter (SAMARŽIJA-JOVANOVIĆ et al., 2011). Outro deslocamento é observado em 1009 cm^{-1} na resina com MFC para números de onda mais altos. Esta banda é devido ao estiramento do modo C-O do éter. (LI et al., 2006), este pequeno deslocamento pode estar relacionado com as interações entre grupos CO da cadeia do polímero com os grupos OH da superfície das microfibrilas. (HADAEGHNIA; GOHARPEY; YEGANEH, 2019)

TABELA 4 - DESCRIÇÃO DAS BANDAS DOS ESPECTROS FTIR DE AMOSTRAS DE RESINAS UF

Número de onda (cm^{-1})					
Resina Padrão	Resina 0,5	Resina 1,0	Banda	Tipo de vibração	Grupo funcional
3341			Larga	Estiramento	- OH (H-ligado)
2962			Estreita	Estiramento	C-H
1658			Estreita	Estiramento	C=O
1536	1548	1550		Estiramento	N-H
1248				Estiramento	C -N
1009	1015	1015		Estiramento	C-O

Estrutura com base celulósica o algodão, foi incorporada em resina termofixa logo após síntese à temperatura ambiente por mistura simples entre os componentes.

Os espectros não mostraram novas bandas de absorção ou deslocamentos (LIU et al., 2018b). Em geral, neste trabalho não foram observadas alterações substanciais nos espectros de infravermelho para as resinas curadas, confirmando a formação do polímero esperado. Sugere-se que a incorporação de MFC à resina UF não interferiu na formação do polímero desejado e que as amostras possuem estrutura química similar. O fato de diferentes substituições dos grupos hidroximetil nas amidas pode ter ocorrido por ligeiras mudanças de temperatura ou pH durante a síntese. Estas alterações não devem implicar negativamente na performance do produto.

5.2.4 Ressonância magnética nuclear (RMN) das resinas sintetizadas

As resinas UF apresentam equilíbrio complexo entre substâncias de baixa e de alta massa molar. Com auxílio da ressonância magnética nuclear de carbono RMN ^{13}C , pode-se realizar a identificação dessas estruturas. Esta técnica já foi amplamente utilizada em outros trabalhos relacionados (KIM et al., 2003; LESSMANN, 2008; LIANG et al., 2018; STEINHOF et al., 2014). O deslocamento químico (ppm) representado no espectro é o ajuste do campo de ressonância ou da frequência aplicado na amostra, que reflete na posição em que o átomo se encontra na estrutura de composto químico. (LESSMANN, 2008; SILVERSTEIN; WEBSTER; DAVID, 2005).

Neste caso foram observados os deslocamentos químicos somente nas composições líquidas das amostras. Em outras palavras, a análise de RMN foi utilizada especificamente para a resina UF. A escolha dessa técnica é para esclarecer a composição química das resinas, pois se houve alguma sobreposição de bandas de resina e MFC nos espectros de FTIR que impossibilitou a visualização de novas ligações químicas na resina, os espectros de RMN, que são específicos para resina, deverão esclarecer suas composições.

A (TABELA 5) ilustra os deslocamentos químicos (ppm) obtidos a partir dos espectros de RMN de ^{13}C (APÊNDICE 1). Os primeiros sinais apresentados nos deslocamentos mais baixos, são referentes a ligações metilênicas ($-\text{NR}-\text{CH}_2-\text{NR}-$). O deslocamento apresentado (40-45) ppm é atribuído a ligações metilênicas lineares e os ramificados são apresentados em 50 – 55 ppm.

Uma hipótese levantada na literatura por Tschurtschenthaler (2012) e mostrada na (FIGURA 8) é que se há ligações covalentes entre os grupos metióis pré condensados da UF e hidroxilas do MFC estas serão da classe de grupos funcionais éter. Neste caso, estas ligações seriam visíveis nesta análise. Os grupos éter apresentam deslocamento químico nos espectros de RMN ^{13}C na faixa de 60 a 75 ppm, tal como observado na (TABELA 5). Para resinas UF, estes grupos são classificados como pontes metileno éter ($-\text{NR}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NR}$) que podem apresentar ligações lineares ou ramificadas. Ligações lineares pertencentes a este grupo apresentam-se em 63 -67 ppm, enquanto as ramificadas em 68 – 75 ppm.

É nos deslocamentos químicos mais altos que as carbonilas presentes à ureia livre se encontram, 162-163 ppm. Para a ureia mono-substituída e ligada a pontes metileno-éter, grupos hidroximetil ou pontes metilênicas o deslocamento é visualizado em 160,5 – 161,5 ppm enquanto ureias di-substituídas e tri-substituídas estão em sinais localizados a 158,5 – 160 ppm.

Os deslocamentos obtidos a partir dos espectros de RMN estão de acordo com o de FTIR apresentados no item 5.2.3. A adição de MFC durante a síntese não promoveu mudanças significativas na estrutura dos polímeros UF, mesmo sob alta temperatura e alterações de pH do meio reacional. Além disso, a partir das análises de RMN e FTIR não são observados deslocamentos na região referente as ligações éter (60-75 ppm) que possam sugerir interação de ordem primária ou covalente entre UF-MFC.

TABELA 5 – DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DAS RESINAS UF - C^{13} NMR (75 MHz, DMSO)

<i>Grupo</i>	<i>Deslocamento (ppm)</i>
Metilenos	
Lineares	45 -50
Ramificados	50-55
Metileno-éter	
Lineares	63-67
Ramificados	68-75
Carbonil	

TABELA 5 – DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DAS RESINAS
UF - C¹³ NMR (75 MHz, DMSO)

<i>Grupo</i>	<i>Deslocamento (ppm)</i>
Ureia livre	162 -163
Mono substituída	160,5 - 161,5
Di-substituída e Tri-substituída	160-158,5

Em geral, não foram observadas alterações significativas nas estruturas químicas das resinas através das técnicas de RMN e FTIR. Também não foram visualizadas ligações covalentes entre MFC e UF. Isto é concluído pela ausência de novas bandas nos espectros de FTIR e de deslocamentos no RMN. Contudo, a interface MFC – UF não foi analisada a fundo a partir das análises espectroscópicas, estando fora do escopo deste trabalho. Como a celulose possui hidroxilas que podem formar ligações de hidrogênio com grupos funcionais da resina e também possui regiões cristalinas, ela pode atuar como facilitadora física das ligações cruzadas do adesivo, causar mudanças na morfologia do adesivo, melhorar propriedades mecânicas nos compósitos (MATHEW; OKSMAN; SAIN, 2005), ou modificar propriedades relativas à aplicação quando em estado líquido.

5.2.5 Propriedades reológicas das resinas sintetizadas

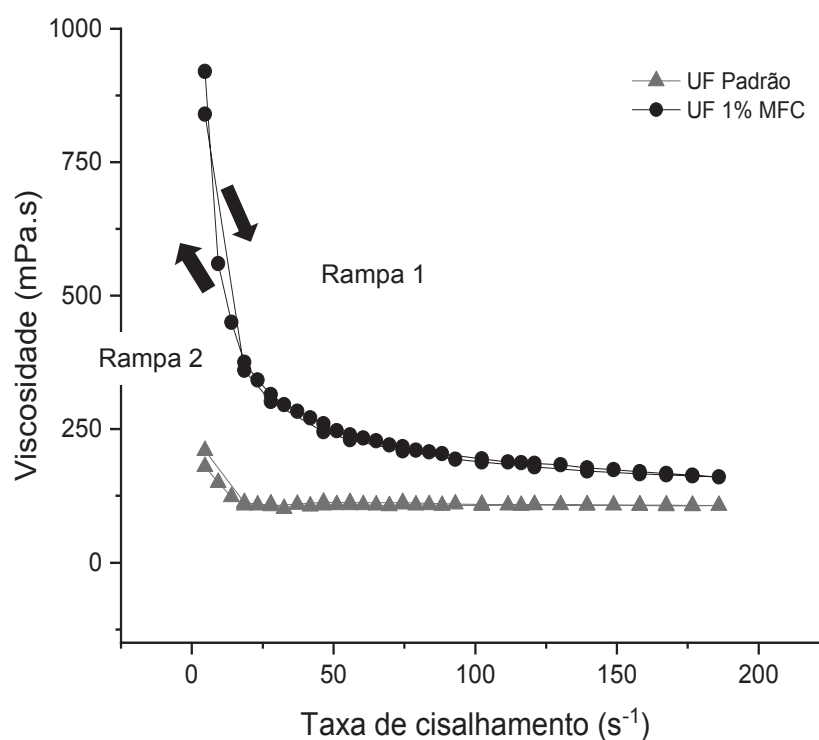
À medida que o grau de condensação de uma resina aumenta, o tamanho da cadeia aumenta e consequentemente a viscosidade também. Em resinas comerciais, esse aumento de viscosidade durante a síntese pode ser monitorado por *Cup Ford*, ou viscosímetros. Resinas UF possuem comportamento Newtoniano (PIZZI; MITTAL, 2003). Fluídos Newtonianos são aqueles que independente da força aplicada (taxa de cisalhamento), a sua viscosidade ou atrito interno permanece constante.

A viscosidade muito alta pode dificultar o processo de colagem, pois quando uma superfície de madeira não é recoberta adequadamente pelo adesivo, este pode não penetrar suficientemente dentro dos poros vazios, ou seja, irá proporcionar apenas uma

pequena superfície ativa para interações adesivas. A resina com viscosidade muito alta também pode gerar dificuldades durante o processo de pulverização na aplicação para formação de painéis de madeira, em que o resultado é uma colagem insuficiente (TSCHURTSCHENTHALER; VEIGEL, 2012). Em contrapartida, resinas com viscosidades muito baixas irão penetrar demasiadamente nos poros da madeira, o que resulta em uma baixa interação entre resina-madeira-resina ou a chamada “*bond-line*” (MAHRDT et al., 2016).

A incorporação da MFC nas resinas sintetizadas neste trabalho atuou como um modificador do comportamento reológico. Quando comparada com a resina padrão, a amostra de resina UF 1% MFC passou de um fluido newtoniano para um não - newtoniano pseudoplástico (FIGURA 21).

FIGURA 21 - REOGRAMA DE VISCOSIDADE *VERSUS* TAXA DE CISALHAMENTO DAS RESINAS UF



O fenômeno de pseudoplasticidade ocorre quando há diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento (FIGURA 21). Isto acontece porque o aumento

das forças de cisalhamento resulta no alinhamento das microfibrilas de celulose, que rompe temporariamente as ligações intermoleculares. O fluido passa de uma orientação aleatória para organizada, que flui mais facilmente, e a consequência é a redução da viscosidade. Esse comportamento corrobora com estudos anteriores que incorporaram MFC em resinas UF por adição simples (MAHRDT et al., 2016). Analogamente, quando não é aplicada taxa de cisalhamento suficiente no polímero, não há o rompimento temporário das ligações de Hidrogênio entre as microfibrilas, e entre resina – MFC, o que acarreta a permanência de uma alta viscosidade.

Assim como a produção de painéis em escala piloto, o escalonamento para aplicação do produto requer que a resina tenha um comportamento adequado de viscosidade de pulverização. Estudos anteriores indicaram que o fluido ideal para aplicação em painéis de madeira deve exibir comportamento newtoniano com viscosidade máxima a 450 mPa.s (PIZZI; MITTAL, 2003).

Neste estudo, a viscosidade de resinas incorporadas com MFC é dependente da taxa de cisalhamento (FIGURA 21). Na rampa 1 o ensaio é realizado elevando a taxa de cisalhamento 0 a 200 s⁻¹. A resina com 1% MFC tem viscosidade inicial (920 mPa.s) ou seja, é 5,1 vezes maior do que a resina padrão (180 mPa.s). Neste primeiro momento, a taxa de cisalhamento é menor que 25 s⁻¹ e como observado no gráfico, não foi suficiente para que o rompimento temporário das ligações intermoleculares de Hidrogênio diminuísse consideravelmente a viscosidade tornando-a constante.

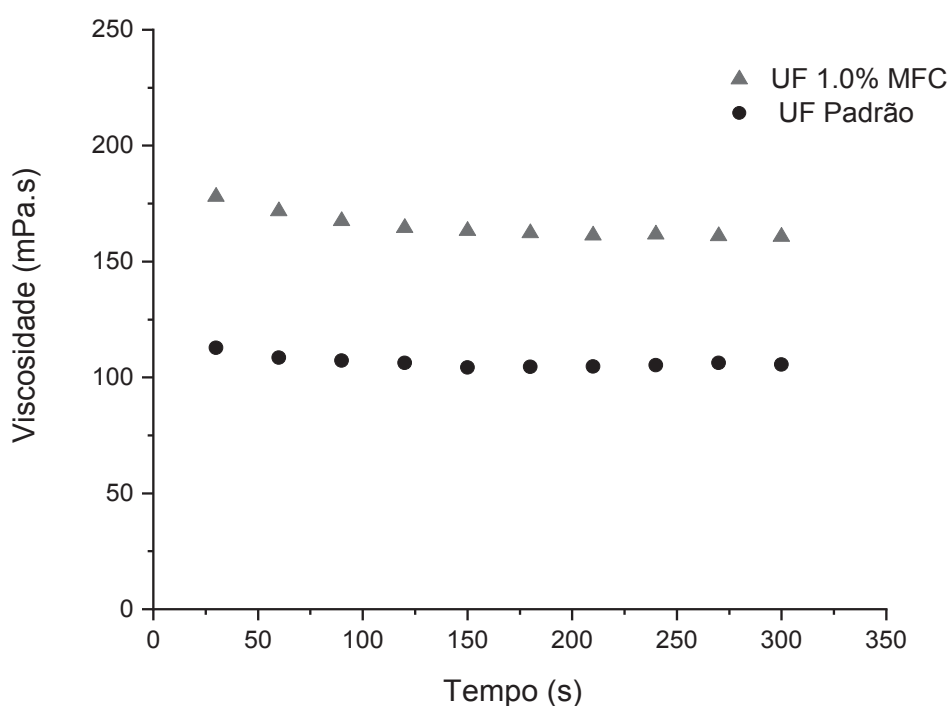
No entanto, com o aumento da taxa de cisalhamento próximo a 100 s⁻¹, a viscosidade da resina com 1% de MFC torna-se constante e independente da força aplicada. Isto diminui a discrepância da viscosidade entre a resina padrão e reforçada com MFC. No segundo momento, quando a taxa de cisalhamento diminuiu (200-0) s⁻¹ as curvas de ambas resinas permanecem constantes, ou seja, não mostrou histerese. Isso significa que independentemente da taxa de cisalhamento, na aceleração (0-200) s⁻¹ ou na desaceleração (200-0) s⁻¹, a resina padrão ou reforçada com MFC mostra a mesma tendência para fluir.

A introdução de partículas inorgânicas como reforço em resina UF em estudos anteriores apresentou histerese (CADEMARTORI et al., 2019), ao contrário do observado neste trabalho. Evitar a histerese pode apresentar-se como uma vantagem,

já que este comportamento indica que pequenas oscilações de força durante a aplicação do produto para à formação de compósitos não afetarão o comportamento reológico das resinas, evitando o bloqueio da resina que acontece na *blow-line* através de bicos aspersores.

A classificação de um fluido com relação ao tempo (mantendo taxa de cisalhamento constante) pode ser chamada de tixotropia ou reopexia. Em fluidos tixotrópicos, a viscosidade decresce com a taxa de deformação; nos fluidos reopéticos, ela aumenta (MATHIAS et al., 2013). Na (FIGURA 22) foi analisado este comportamento reológico.

FIGURA 22 - REOGRAMA DE VISCOSIDADE X TAXA DE CISALHAMENTO DE RESINAS UF



As resinas foram submetidas a taxa de cisalhamento constante de 200 s^{-1} por 300 s. Observou-se que o tempo não influencia o comportamento reológico das amostras, implicando que elas apresentam comportamento não-tixotrópico. A ausência de tixotropia significa que a reconstrução molecular após aplicada determinada tensão não é influenciada pelo tempo que essa tensão está sendo aplicada. Ao contrário do processo de extrusão onde a adição de sílica no polímero para tornar viscosidade

dependente do tempo parece ser uma vantagem (CHANDRASEKARAN et al., 2018) neste trabalho, em termos de escalonamento, a aplicação de um fluido tixotrópico em uma linha de processo contínuo pode ser desvantajoso, pois pode resultar em uma aplicação não homogênea da resina no substrato.

5.2.6 Comportamento térmico das resinas UF reforçadas com MFC

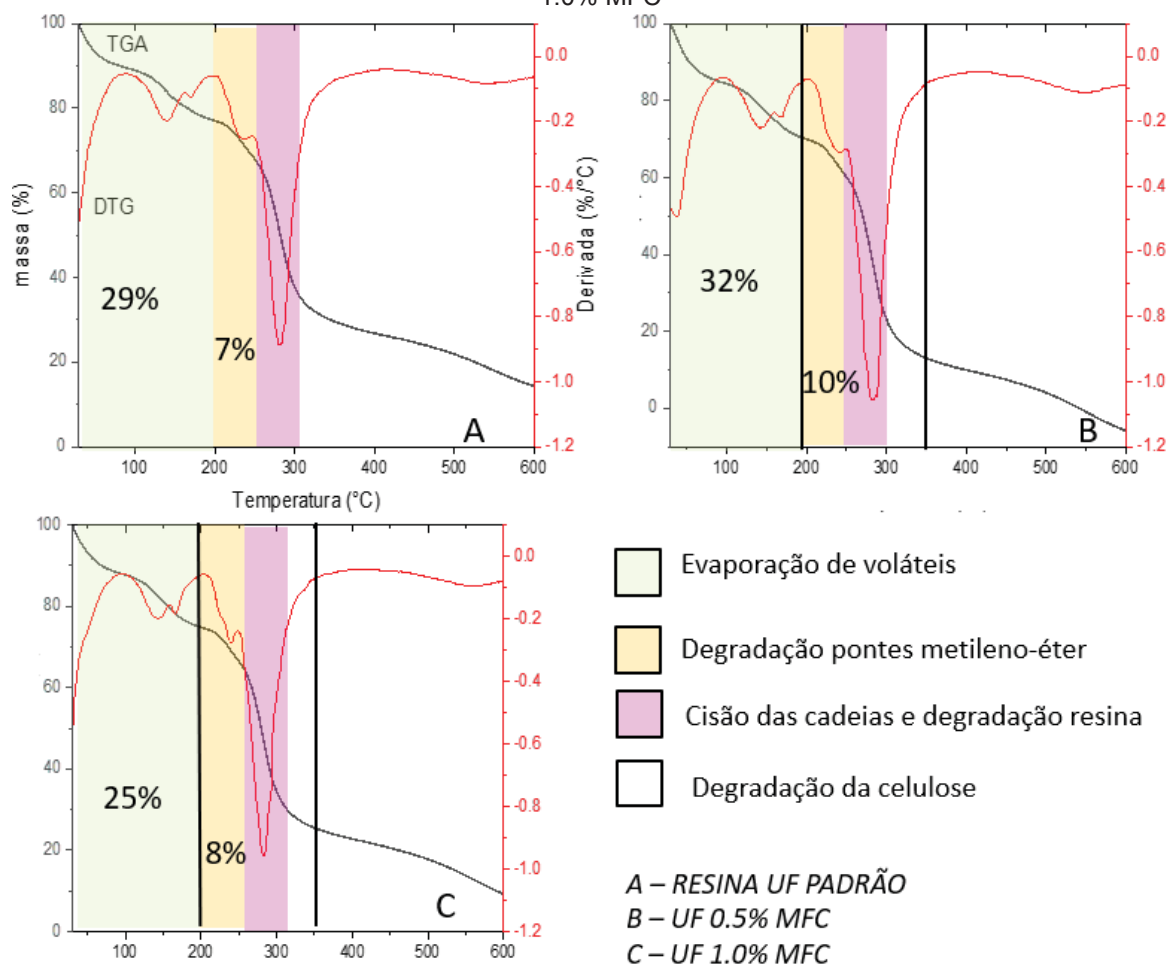
A decomposição de materiais poliméricos pode ser definida em termos de análises termogravimétricas, onde a perda de massa é reportada com relação a uma faixa de temperatura e que também pode ser analisada por meio da primeira derivada desta curva com relação a temperatura ou tempo (DTG). Neste caso, os picos máximos de cada evento visualizados nos polímeros reforçados com MFC foram comparados com o adesivo sintetizado UF Padrão.

Realizar as análises termogravimétricas em adesivos com MFC é fundamental para entender a estrutura do polímero sintetizado. Dependendo das condições de síntese da resina, pode-se apresentar cadeias lineares simples ou estruturas altamente ramificadas e complexas. Se a adição do reforço (MFC) interferir durante a formação da cadeia polimérica, apresentará mudanças significativas nos termogramas.

Na (FIGURA 23) é possível observar quatro picos de decomposição térmica. A diminuição da massa no intervalo de 30 a 200°C está relacionada com a evaporação dos voláteis como a água que é adicionada durante a síntese ou proveniente como subproduto durante a etapa de condensação, ou ao formaldeído livre. Simultaneamente, é nesta faixa que ocorre a formação das redes tridimensionais, ou a cura da resina.

Os picos máximos encontrados neste intervalo (30 a 200°C) apresentaram perda de massa de 29% em UF – Padrão, 32% na resina incorporada com 0.5% de MFC e 25% na resina UF – 1.0% MFC. Na sequência, em 233°C, Zorba et al (2011) atribuiu o pico a degradação das pontes metileno-éter, que liberam formaldeído como produto. Nesta faixa observou-se pequena perda de massa de 7%, 10% e 8%, nas temperaturas de 233, 238 e 239°C nas resinas UF Padrão, UF 0,5% MFC e UF 1,0% MFC, respectivamente.

FIGURA 23 - TERMOGRAMAS RESINAS UF - (A) RESINA UF PADRÃO, (B) UF 0.5% MFC, (C) UF 1.0% MFC



A formação do compósito (resina – MFC) apresenta-se como uma estrutura complexa. Os eventos relacionados a degradação térmica da celulose (200– 350°C) (KHANJANZADEH et al., 2019) ocorrem na mesma faixa de temperatura que do polímero. Por esse razão, perdas relacionadas ao reforço de MFC estão somadas a degradação da resina, fato que corrobora para que a perda de massa nesta faixa (200– 350°C), seja ligeiramente maior nas resinas com 0,5% e 1,0% de MFC, e que estas ocorram a temperatura maior. Sugere-se então que a adição de MFC não confere ao polímero a estabilidade térmica como uma propriedade intrínseca. Neste caso, o aumento desta estabilidade térmica é apresentado como uma propriedade relacionada ao maior teor de sólidos do compósito.

A partir desta temperatura (233°C) começa a formação de cadeias cíclicas da UF devido a cisão das ligações na etapa anterior (SAMARŽIJA-JOVANOVIĆ et al., 2011) e a degradação do polímero. Em 280°C ocorre o pico máximo da degradação da resina sem reforço (UF-Padrão), enquanto as resinas reforçadas com MFC ocorreu aumento em 3°C deste pico máximo. Este comportamento também foi observado quando adicionados reforços de nanocristais de celulose (CNC) em resinas UF (KHANJANZADEH et al., 2019). Neste caso, sugere-se que o aumento da estabilidade térmica, seja justificado pelo mesma razão apresentada anteriormente, o maior teor de sólidos em resinas reforçadas.

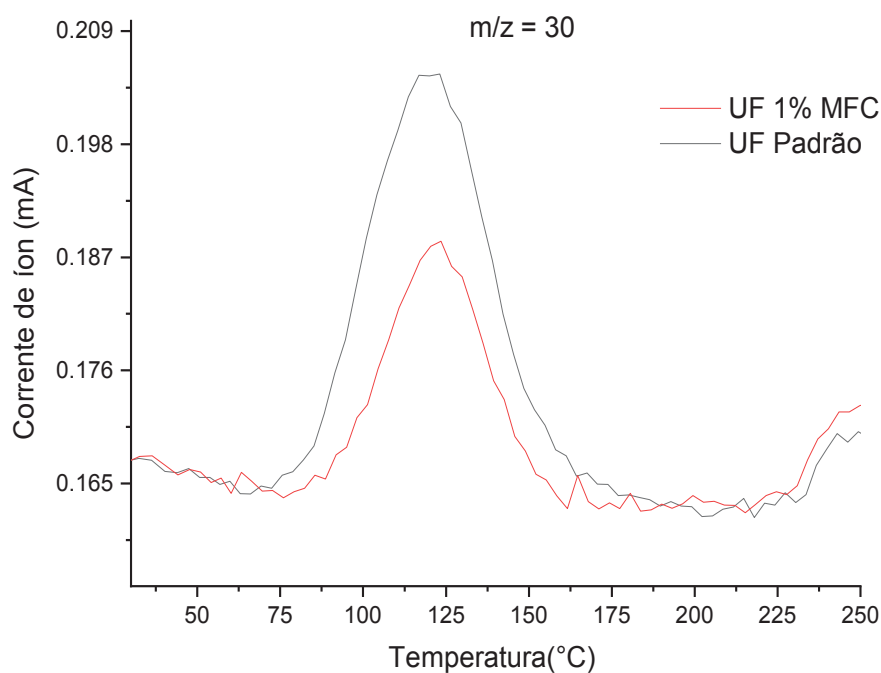
De fato, o efeito da adição do MFC durante a síntese da matriz é abordada como uma sinergia entre o reforço e a resina (CADEMARTORI et al., 2019). A soma de cada componente na formulação aumenta o teor de sólidos final, trazendo ligeira estabilidade térmica ao compósito, visto que é observado o aumento da temperatura durante os eventos de decomposição identificados nos termogramas.

Na primeira etapa do termograma apresentado na (FIGURA 23), onde há evaporação de voláteis como formaldeído livre (30 a 200°C), há redução na perda de massa em resina com 1% de MFC em 4%. Para a investigação deste fenômeno, após os ensaios termogravimétricos, os voláteis das resinas foram conduzidos automaticamente e em tempo real para caracterização em um espectrômetro de massas acoplado ao TGA. A massa molecular selecionada para qualificar os fragmentos emitidos neste processo foi 30 unidade de massa atômica (u.m.a) relativa ao formaldeído na sua forma gasosa.

Esta técnica auxilia a entender fenômenos de absorção ou retenção do gás formaldeído (CADEMARTORI et al., 2019). Neste caso, o efeito das interações entre UF e MFC são ilustradas durante o processo de cura das resinas. Em aproximadamente 120°C, como observado pelos ensaios de DMA (FIGURA 27), é a temperatura de transição vítrea (T_g) das resinas e como definido no termograma anterior (FIGURA 23), nesta região ocorre a liberação de voláteis como o formaldeído livre. O formaldeído livre pode ser oriundo de diferentes componentes da resina, como hemiformais, metilóis (MYERS; GIFFORD; DRIVE, 1986). Na (FIGURA 24) correspondente a corrente de íons da m/z 30 em função da temperatura, é visível que a intensidade da corrente de íons da

resina incorporada com 1% de MFC diminui quando comparada com a resina padrão de 0,204 para 0,188 mA neste intervalo de temperatura em torno de 120°C. Sugere-se que este fato pode ser atribuído as propriedades de blindagem que o MFC confere a materiais compósitos (AYRILMIS et al., 2016; GABRIEL et al., 2018). Este efeito de blindagem pode ter sido proporcionado devido maior densidade de *crosslinking* entre a resina e o nano reforço. Isto impede a difusão do formado livre durante a formação da rede trimendimensional.

FIGURA 24 - CORRENTE DE ÍONS $m/z=30$ DE RESINAS UF PADRÃO E INCORPORADAS COM MFC EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

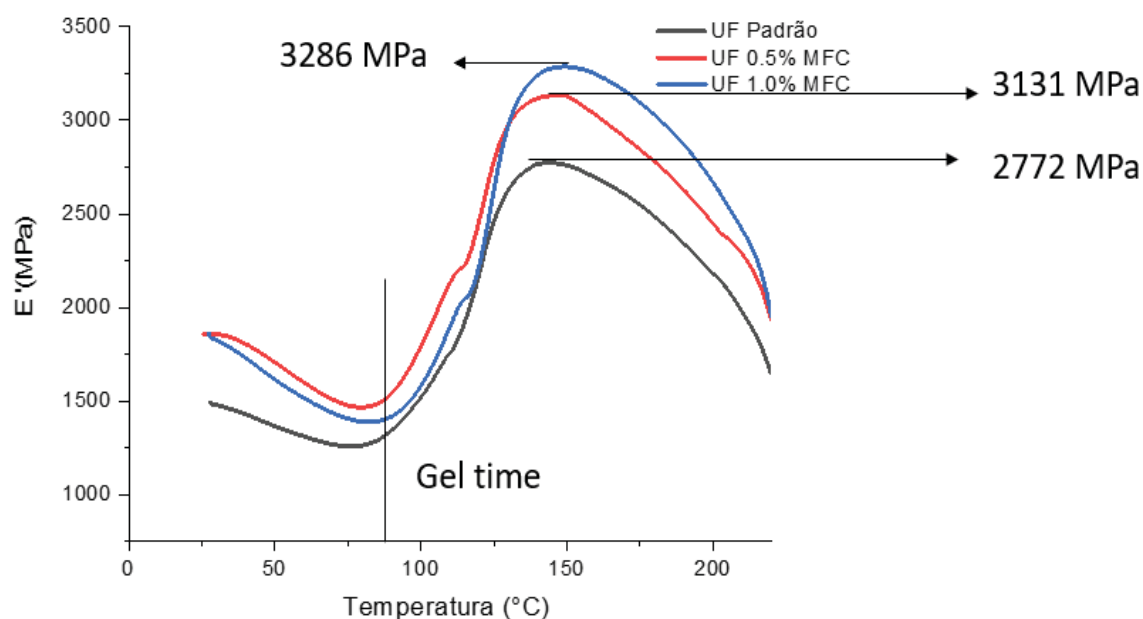


5.2.7 Processo de cura *in-situ* das resinas UF incorporadas com MFC

Materiais poliméricos apresentam-se como sólido e líquido, por isso são chamados viscoelásticos. Uma técnica instrumental eficiente para avaliar comportamentos de materiais poliméricos é através de análise dinâmico-mecânica (DMA). Basicamente o DMA pode ser descrito como uma tensão ou deformação oscilatória de baixa amplitude aplicada a um material que pode ser sólido ou um líquido

viscoso, medindo-se a deformação sofrida ou a tensão resultante. Avaliar a cura *in-situ* das resinas UF é um fator importante para determinar o comportamento dos adesivos na presença do substrato. A partir desta técnica foram obtidas propriedades como rigidez ou módulo de armazenamento ou a quantidade de energia armazenada pelo polímero (E'). Foi obtido também o módulo de perda (E'') ou a quantidade de energia que foi convertida como calor de maneira irreversível (amortecimento) e a capacidade de se recuperar da deformação (elasticidade); em outras palavras é observado a relaxação das cadeias poliméricas.(MENARD, 2006).

FIGURA 25 - MÓDULO DE ARMANZEMANENTO (E') EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA AS RESINAS UF PADRÃO E COM DIFERENTES TEORES DE MFC INCORPORADOS

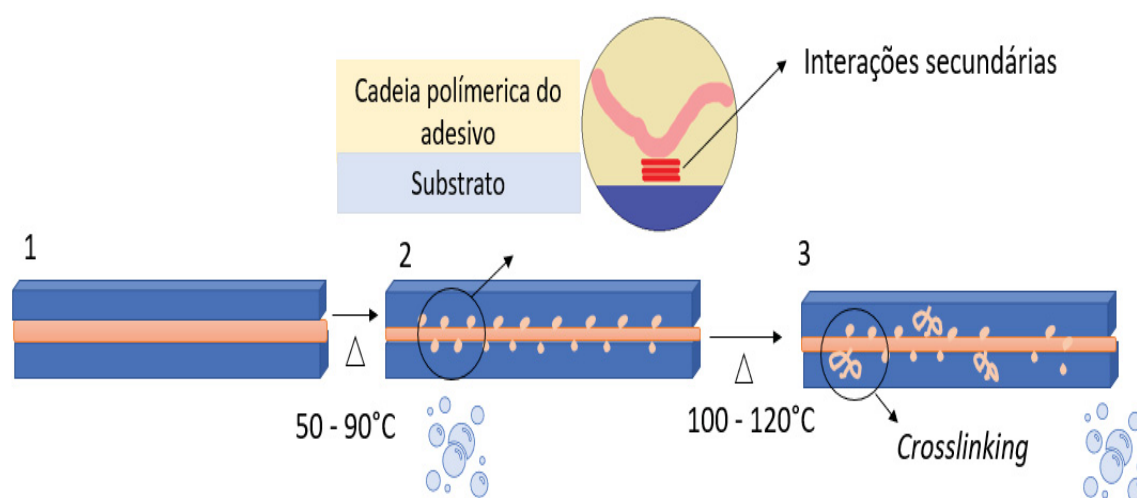


A (FIGURA 25) mostra o aumento do módulo de armazenamento (E') à medida que aumenta-se o teor de MFC incorporado na resina. A amostra padrão de resina UF apresentou valor máximo de E' de 2772 MPa, enquanto as resinas UF incorporadas com 0,5% e 1,0% MFC o módulo aumentou para 3131 MPa e 3286 Mpa. Ou seja, um aumento de aproximadamente 13% e 18%, respectivamente. O aumento da interação interfacial (adesivo-substrato) causado pela incorporação do MFC pode ser responsável por maiores valores de

rigidez no polímero (MIRJALILI; HUBERT, 2010), somado à introdução de domínios cristalinos intrínsecos do MFC (LIN; DUFRESNE, 2014).

O módulo de armazenamento indica a rigidez do compósito. Inicialmente, há queda deste valor em todas as amostras de resina UF, conforme observado na (FIGURA 25). Neste primeiro evento devido ao aumento de temperatura (50-90 °C) ocorre o início do rompimento das ligações secundárias do adesivo e como consequência a diminuição da viscosidade. O resultado é a penetração resina nos poros do substrato (CANDAN; GARDNER; SHALER, 2016). Por outro lado, é onde se inicia a formação das interações secundárias entre UF-MFC-SUBSTRATO para formação da *bond-line* (MAHRDT et al., 2016). Nesta faixa também há a liberação de voláteis como formaldeído e água. Na sequência (~100-120 °C) há a formação da rede tridimensional (FIGURA 26).

FIGURA 26 - ETAPAS DE CURA *IN-SITU* DA RESINA UF: 1 – LÂMINA DE MADEIRA (SUBSTRATO) E RESINA (ADERENTE), 2- ROMPIMENTO DAS LIGAÇÕES DE HIDRÓGENIO ENTRE RESINA, PENETRAÇÃO DA RESINA NOS POROS DA MADEIRA E EVAPORAÇÃO DE VOLÁTEIS, 3- INÍCIO DA FORMAÇÃO DA REDE TRIDIMENSIONAL E EVAPORAÇÃO DE VOLÁTEIS



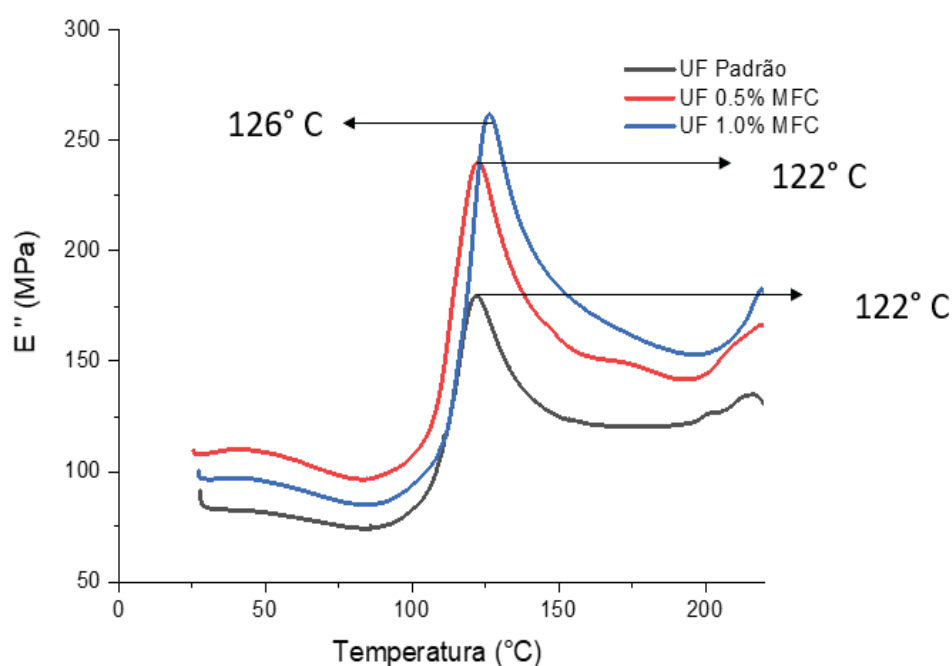
Fonte: O AUTOR (2019)

A temperatura onde ocorre o estado do gel (E' mínimo) é aproximadamente em 100 °C ilustrado na (FIGURA 25). Na sequência ocorre a inflexão da curva para módulos maiores. Isto é consequência da reticulação do polímero ou cura mecânica, que aumenta a viscosidade e consequentemente o módulo, até atingir a temperatura de transição vítrea

(T_g). Em aproximadamente 126 °C há interseção das curvas com 0,5% e 1,0%, nesta temperatura a resina com maior teor de MFC ultrapassa o valor em módulo da resina com 0,5%. As resinas atingem o valor máximo de rigidez na sua T_g . Esta interseção das curvas pode ter sido ocasionada pelo aumento na temperatura de transição vítrea. Após essa temperatura, inicia-se o processo de degradação da resina UF (PARK; KIM, 2008) e a diminuição do módulo de armazenamento.

O módulo de perda (E'') corresponde à energia de dissipação, que neste caso está associada ao atrito molecular causado pelo fluxo de viscosidade do material. Pode-se observar na (FIGURA 27) que a introdução de MFC resultou em maior atrito molecular durante o processo de geleificação até o início da formação da rede polimérica, que resulta na maior dissipação de energia. Sugere-se que as interações intermoleculares entre as hidroxilas do MFC e grupos funcionais da resina UF causam o aumento deste atrito. Este parâmetro está diretamente relacionado ao aumento da viscosidade pela introdução de MFC, como observada nos ensaios de reologia. Resinas incorporadas com MFC apresentaram-se menos flexíveis, ou seja, dissipam mais energia quando aplicada oscilação e temperatura. (PARK; KIM, 2008).

FIGURA 27 - TÍPICO GRÁFICO DE DMA - A 2 °C/ MIN DE RESINAS UF PADRÃO E COM DIFERENTES TEORES DE MFC INCORPORADOS



Existem inúmeras maneiras de se obter a temperatura de transição vítrea em polímeros a partir de dados de DMA. Para Robertson et al (2008), a maneira mais precisa de se obter este resultado para polímeros com reforço é a partir do pico máximo do módulo de perda (E''). As temperaturas máximas observadas na (FIGURA 27) mostraram que a Tg da resina UF com 0,5% tem mesmo valor, enquanto um aumento foi observado para a resina UF incorporada com 1,0% MFC, de $\sim 122^\circ\text{C}$ para 126°C . Este aumento pode ser atribuído ao fato de que o MFC forma ligações temporárias com a ureia e oligômeros metiolados presentes na resina, o que reduz a mobilidade dessas moléculas, resultando em uma cinética de cura maior (MAHRDT et al., 2016). Este fator também explica a interseção das curvas com 0,5% e 1,0% na Tg (E' e E'').

Outro fator que contribuiu para essa cura lenta é a hidrofiliicidade do MFC que em 1% (m/m) pode ter impedido a evaporação da água durante essa etapa. Quando a resina atinge sua temperatura de cura, as ligações de Hidrogênio entre água - MFC são parcialmente rompidas, uma vez que elas são mais fracas que as da rede tridimensional (VEIGEL; MU; GINDL-ALTMUTTER, 2011). De fato, deve-se prestar atenção às resinas com uma temperatura de cura mais elevada, uma vez que estas podem requerer mais tempo durante a prensagem a quente.

5.2.8 Densidade de ligações cruzadas

Mahrtdt et al. (2016) atribuíram a melhora das propriedades mecânicas em painéis produzidos com resina UF reforçados com MFC por adição simples ao melhor espalhamento do adesivo no substrato em sua linha de cola, este espalhamento foi verificado por microscopia eletrônica com fluorescência. Foi atribuído para resinas UF - MFC maiores áreas de distribuição sobre a madeira. Em outras palavras, há maior frequência de áreas com grandes partículas espalhadas heterogeneamente sobre a superfície do substrato, que conferiu ligações adesivas mais efetivas.

Se há o melhor espalhamento devido a partículas maiores, sugere-se neste trabalho que a MFC possa ter atuado como um facilitador das ligações cruzadas (KHANJANZADEH et al., 2019), que geram partículas maiores que atuarão mais efetivamente na *bond-line*. A introdução de material heterogêneo na matriz também pode

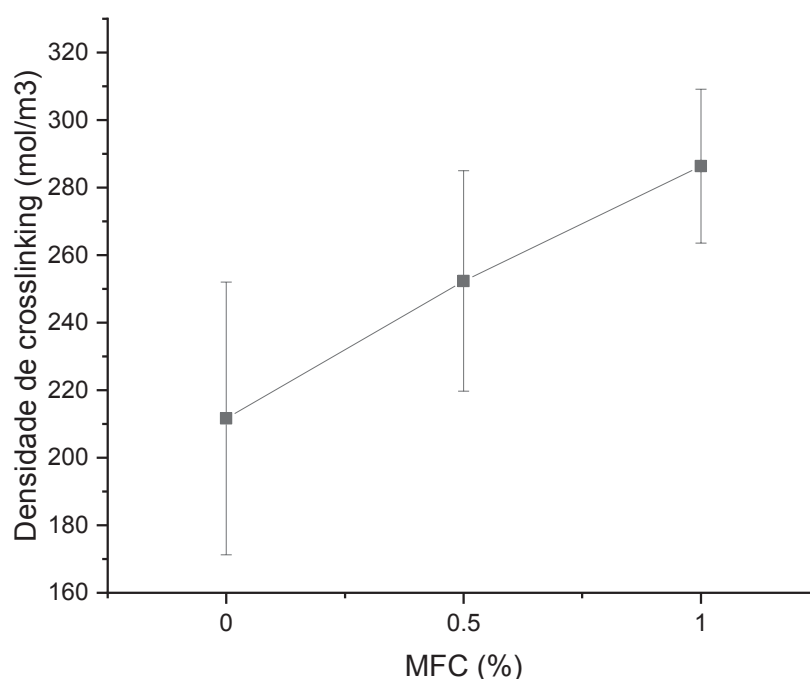
fazer com que ocorra o aumento do *crosslinking* do compósito. Efeito semelhante foi observado quando introduzido material nucleante em em resina epoxi (LÜTZEN; GESING; HARTWIG, 2013).

Com base nos dados de DMA foi calculada a densidade de *crosslinking* das resinas através Equação 1 descrita por (PARK; KIM, 2008).

$$E' = 3\rho cRT \quad (\text{Equação 1})$$

Em que: E' compreende o valor do módulo de armazenamento na $T_g + 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, localizada no plateau, R é a constante dos gases $8.314\text{ m}^3\cdot\text{Pa}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, T a temperatura absoluta em Kelvin e ρ é a densidade de *crosslinking* em mol/m^3 .

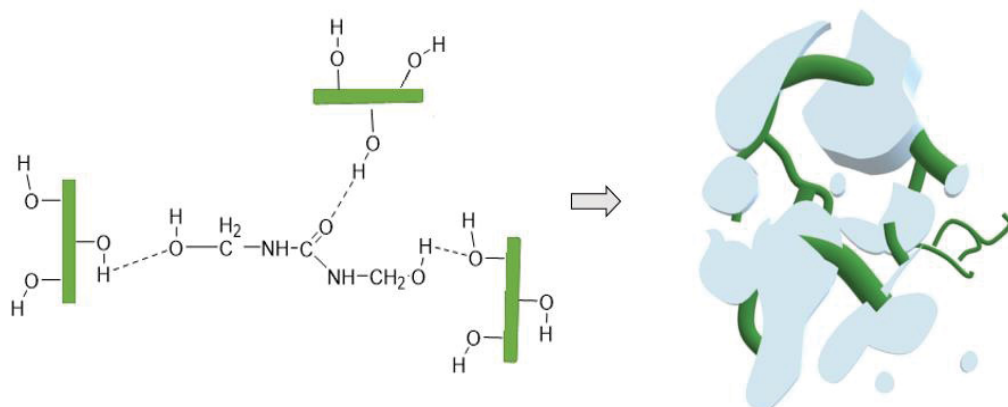
FIGURA 28 - DENSIDADE DE *CROSSLINKING* DE RESINAS UF COM DIFERENTES TEORES DE MFC INCORPORADOS



Comparando-se as médias entre resina padrão e com MFC, o aumento da densidade das ligações após a cura chega a 35% (FIGURA 28). Ensaios de reologia e DMA mostraram que a MFC tende a aumentar a interação entre os grupos funcionais da

resina e reforço através ligações de Hidrogênio. Durante a cura, estas ligações são parcialmente rompidas para formação da rede tridimensional. Sugere-se que o polímero sintético irá curar pela superfície das microfibrilas com tortuosidade (KHANJANZADEH et al., 2019). Isto irá gerar um conglomerado MFC + resina, que pôde ser observado microscopicamente como partículas maiores, conforme ilustrado na (FIGURA 29) e verificado por microscopia eletrônica de transmissão, que consequentemente estarão bem distribuídas na linha de cola em painéis de madeira (MAHRDT et al., 2016).

FIGURA 29 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO ENTRE RESINA LÍQUIDA E MFC (ESQUERDA) E O CONGLOMERADO COM PARTÍCULAS HETEROGÊNAS APÓS A CURA COM TEMPERATURA (DIREITA)



Fonte: O AUTOR (2019)

Devido à melhor distribuição da resina no substrato, espera-se melhores resultados mecânicos e físicos de painéis reforçados com UF-MFC (LIU et al., 2018b). Sugere-se que este conglomerado de partículas maiores também poderá atuar com propriedades de blindagem (AYRILMIS et al., 2016; KHANJANZADEH et al., 2019), impedindo a evaporação de voláteis como formaldeído, composto nocivo à saúde humana que é extremamente combatido pelas agências de regulamentação (SOLT et al., 2019), comportamento que também foi observado nos ensaios de TG-MS.

Polímeros com maior densidade de *crosslinking* devem apresentar melhores resultados com relação resistência à umidade. Isto por que o aumento desta densidade deve aumentar o número de ligações químicas da resina UF a serem quebradas dentro

de uma determinada área, para permitir que a umidade possa penetrar no compósito (KIM et al., 2006).

5.3 PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DOS PAINÉIS DE MDF

Para verificar a aplicabilidade e melhoria das resinas sintetizadas e estudadas neste trabalho, as propriedades físicas e mecânicas de painéis de MDF foram investigadas como análises complementares.

5.3.1 Perfil de densidade por atenuação de raios-X

A avaliação do perfil de densidade por atenuação de raios-X serve como uma técnica para avaliar a prensagem a quente do colchão de fibras logo após a saída da prensa. A avaliação é realizada em amostras de painel ao longo de sua espessura, e é uma técnica não destrutiva e considerada rotineira em controle de qualidade em processos industriais (CAI; JAMES; WINANDI, 2006; QIN et al., 2017). Os resultados são obtidos com valores de densidade aparente mínimos, máximos e médios e as unidades em relação a posição (mm) e densidade (kg/m^3) da amostra.

Estudos relacionados ao perfil de densidade apresentam distribuição de valores diferentes nas faces e no centro, onde comumente em MDF estes valores são altos para faces superiores e inferiores e menores para camada interna (WILCZYN, 2007). Variações encontradas nestes valores podem estar relacionados ao colchão de fibras, como a quantidade e compactação delas ou dos aditivos, como a resina por exemplo. (BELINI; FILHO; CHAGAS, 2009) Para corrigir estes valores pode-se alterar parâmetros utilizados durante o ciclo de prensagem, como temperatura e pressão, ou tempo.

A maior densidade nas faces, como mostrado na (FIGURA 30) indica menos espaços vazios na superfície. Como as superfícies estão em contato direto com a prensa, é nesta área onde a densidade é maior. As fibras são mais compactadas e recebem o primeiro gradiente de temperatura e pressão.

Com relação aos testes mecânicos, este parâmetro pode ser relacionado com o teste de flexão estática, módulo de ruptura e armazenamento já que é nesta região onde

a força é aplicada, durante o teste. Em contrapartida, a densidade mínima é relacionada com a resistência à tração perpendicular, visto que quanto menor esta depressão mais resistente o painel será (BELINI; FILHO; CHAGAS, 2009).

FIGURA 30 - PERFIL DE DENSIDADE AO LONGO DA ESPESSURA DE PAINÉIS DE MDF COM A) RESINA UF PADRÃO, B) RESINA UF COM 0,5% DE MFC, C) RESINA UF COM 1,0% DE MFC

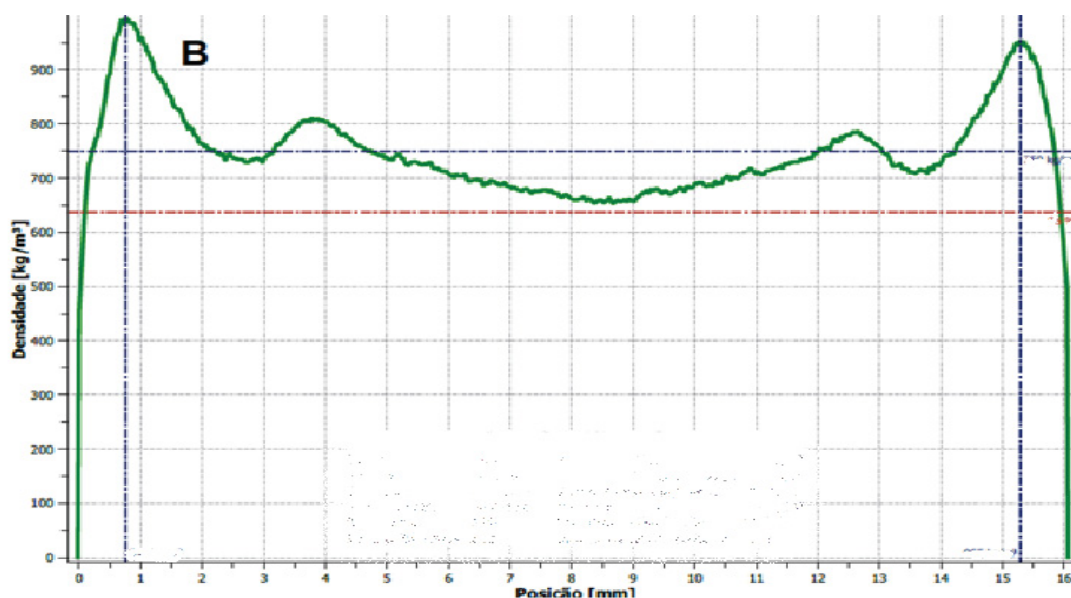
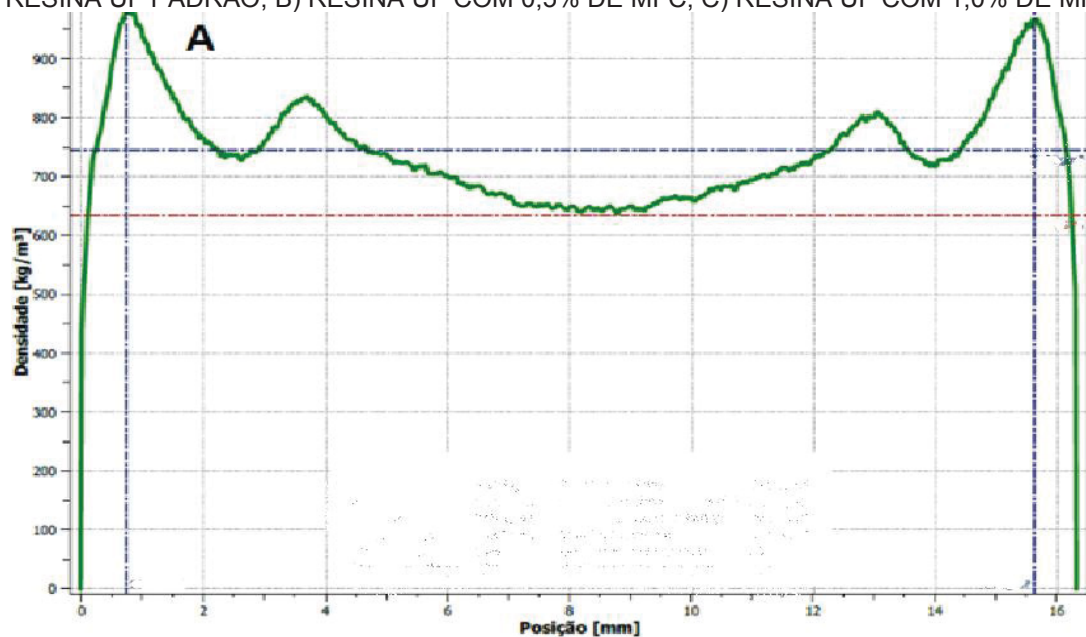


FIGURA 30 - PERFIL DE DENSIDADE AO LONGO DA ESPESSURA DE PAINÉIS DE MDF COM A: RESINA UF PADRÃO, B: RESINA UF COM 0,5% DE MFC, C: RESINA UF COM 1,0% DE MFC

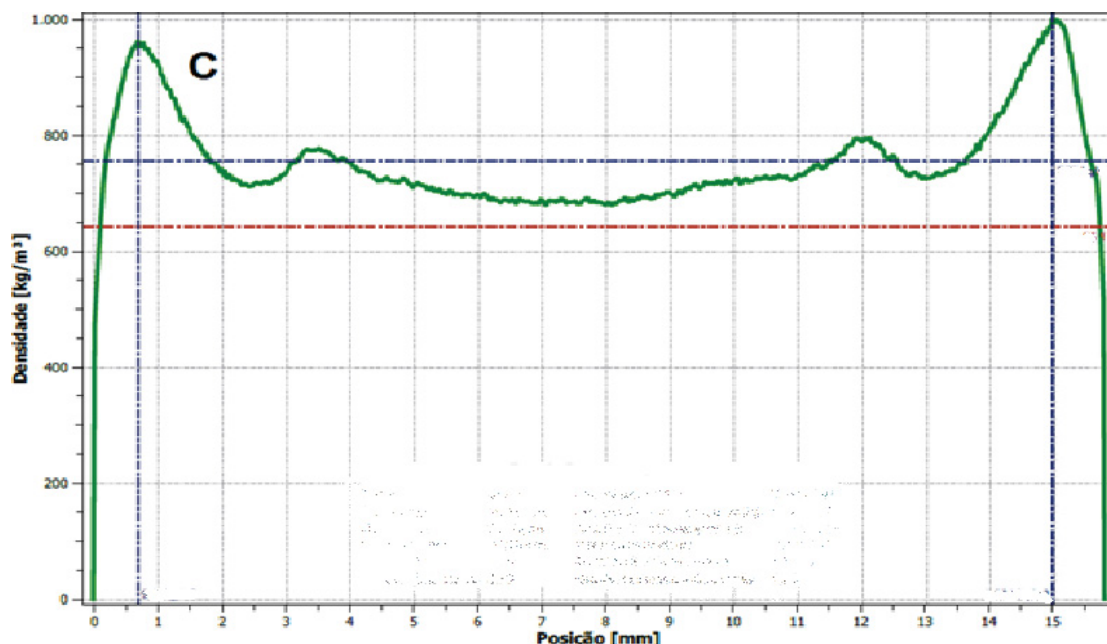


TABELA 4 – MÉDIAS DE VALORES DE DENSIDADE DOS PAINÉIS DE MDF

	UF Padrão	UF 0.5% MFC	UF 1.0% MFC	Número de amostras
Máxima (kg/m ³)	980 (10)	980 (20)	1000 (30)	6
Média (kg/m ³)	750 (6)	753 (3)	770 (10)	3
Mínima(kg/m ³)	650 (30)	646 (8)	679 (6)	3

Valores entre parênteses correspondem ao desvio-padrão.

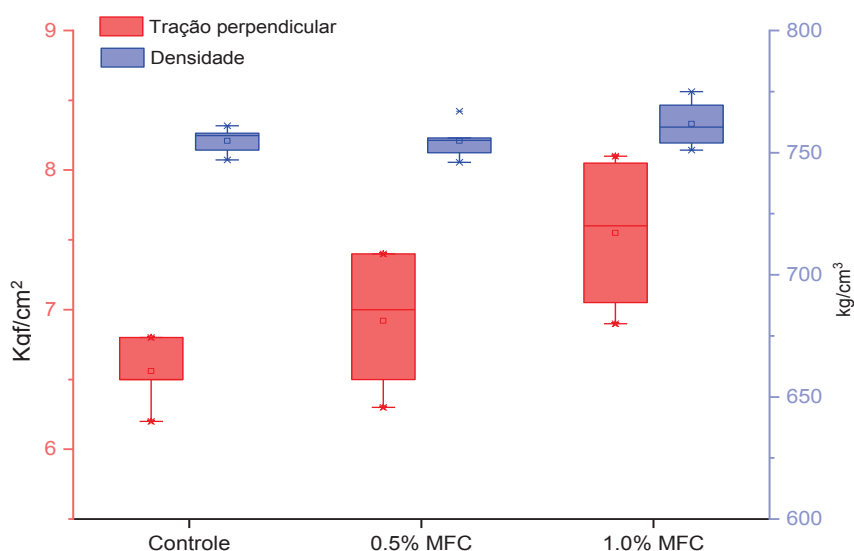
Os resultados foram estatisticamente avaliados pelo teste ANOVA simples com intervalo de confiança de 95%. (TABELA 4). Os perfis de densidades máximas (picos máximos) que refletem nos testes de módulo de ruptura (MOE e MOR), não apresentaram diferença estatística entre si, assim como as médias.

O perfil de densidade mínima, visualizado na (FIGURA 30) é representado no vale da curva. Este resultado mostrou que painéis confeccionados com resinas incorporadas com 1.0% de MFC (UF 1.0% MFC) apresentaram aumento na densidade interna de painéis. Portanto, nos ensaios mecânicos espera-se que este painel apresente maiores valores de tração interna quando comparado com a amostra padrão. De acordo com Belini (2009), o perfil de densidade indica a consolidação das fibras com a resina. Logo os resultados obtidos a partir destes são indicativos de que a introdução de MFC na resina não afetou negativamente o desempenho durante a formação do compósito de MDF durante prensagem a quente.

5.3.2 Densidade média, tração perpendicular e módulos de ruptura e elasticidade.

A equivalência de valores de densidade nos compósitos é considerada fundamental para comparação de propriedades mecânicas. Valores de densidade apresentam efeito em painéis de madeira, principalmente com relação à tração perpendicular e resistência (MAHRDT et al., 2016).

FIGURA 31 - VALORES MÉDIOS PARA A DENSIDADE E TRAÇÃO PERPENDICULAR DOS PAINÉIS MDF PRODUZIDOS COM RESINAS UF



Painéis de MDF fabricados com resina padrão e resinas incorporadas à MFC não apresentaram diferenças estatísticas significativa na densidade a 95% de nível de confiança (FIGURA 31). A densidade média foi de 752 kg/m³, sendo os painéis classificados como painel de média densidade, conforme a (“ABNT NBR 15316-2 - 2013 Painéis de fibras de média densidade Parte 2: Requisitos e métodos de ensaio”, 2013).

Resinas incorporadas com MFC mostraram maior desvio-padrão com relação à média em resultados de tração perpendicular. A média da tração perpendicular aumentou até 16% para resinas reforçadas com MFC (FIGURA 31). Comportamento semelhante foi previamente observado para OSB preenchidos com cristais de nanocelulose (aumento de 10%), sendo o desvio-padrão justificado pela heterogeneidade na distribuição dos adesivos com nanocristais no compósito (VEIGEL; WEIGL; GINDL-ALTMUTTER, 2012), fato que pode ser sugerido no presente trabalho. A melhora deste parâmetro é atribuída à maior interação interfacial entre o aderente (UF-MFC) e substrato (MDF) que é proporcionada pelos grupos hidroxilas da MFC (HU et al., 2014) e verificada nos ensaios de DMA descritos anteriormente. Estes resultados também são corroborados pelas análises do perfil de densidade, onde o aumento da densidade mínima, que está relacionado ao ensaio de tração perpendicular, é estatisticamente evidenciado em amostras de resina UF incorporadas com MFC.

A adição de nanocristais de celulose (CNC) em adesivos de acetato polivílicos (PVAc) para formação de compósitos podem causar aumento na resistência final e do módulo, tanto para o MOR como para o MOE (KABOORANI et al., 2012). No entanto, nenhuma diferença estatística foi observada para os parâmetros MOE e MOR (TABELA 5).

TABELA 5 – MÉDIAS DE VALORES DE MÓDULOS DE RUPTURA E ELASTICIDADE DESVIO PADRÃO

	UF -Padrão	UF -0.5% MFC	UF – 1.0% MFC
MOR (Kg/cm ²)	31426 (3000)	34000 (3000)	34060 (3000)
MOE (Kg/cm ²)	330 (40)	364 (53)	366 (46)

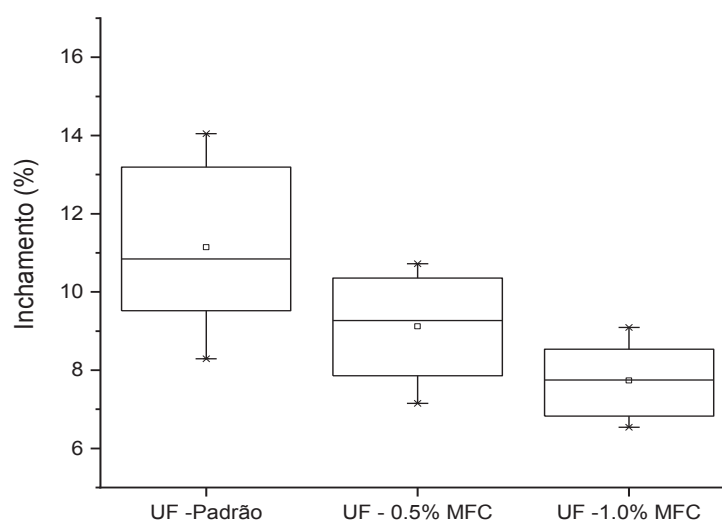
Valores entre parênteses correspondem ao desvio-padrão.

Os resultados de flexão estática estão relacionados com a superfície do painel. Durante a prensagem a quente, é esta região que recebe primeiramente gradientes de temperatura e pressão. A equivalência estatística para estes parâmetros representa que o MFC não desempenhou o mesmo papel na superfície e no interior do MDF, podendo ter sido influenciada pela maior exposição a temperatura ou pressão.

5.3.3 Absorção e inchamento dos painéis MDF

Resinas UF são proeminentes a degradações hidrolíticas, o que limita o seu uso a ambientes internos. Do ponto de vista microscópico, o aumento da resistência à umidade em resinas com CNC é explicado pela menor quantidades de cavidades ou rachaduras na seção transversal do adesivo curado, que pode ter prevenido difusão de umidade (GAO et al., 2012). Em outra perspectiva, maiores densidades de *crosslinking* em resinas termofixas, como verificados neste trabalho, são descritas como fator importante para a melhor resistência a esse tipo de degradação. Isto por que, no ponto de vista molecular, há maior quantidade de ligações a serem hidrolisadas em determinada área, o que limita a penetração da água ou umidade (KIM et al., 2006).

FIGURA 32 - VALORES DE INCHAMENTO EM ÁGUA EM MDF DE RESINAS UF PADRÃO E COM DIFERENTES TEORES DE MFC INCORPORADOS



A adição de MFC em resina UF, de fato, resultou em redução significativa do inchamento em espessura, especialmente para a resina UF com 1,0% MFC, com redução em torno de 30% (FIGURA 32). Isto corrobora com estudos anteriores, onde foi observado a redução do inchamento em espessura com adesivos incorporados por mistura simples com nanofibrilas de celulose em painéis de OSB e de partículas (VEIGEL; WEIGL; GINDL-ALTMUTTER, 2012). O mesmo comportamento foi observado para o parâmetro de absorção de água. A adição de 1,0% de MFC resultou em uma diminuição em torno de 8% da absorção de água., conforme a (TABELA 5).

TABELA 5 – MÉDIAS DE VALORES DE ABSORÇÃO EM ÁGUA EM PAINÉIS DE MDF

	UF Padrão	UF 0.5% MFC	UF 1.0% MFC
Absorção (%) 24h	46 (5)	42 (3)	39 (2)

Valores entre parênteses correspondem ao desvio-padrão.

A redução de absorção de água em painéis de MDF é altamente desejada em projetos relacionados à otimização de resinas amínicas. Se há menor absorção de água no compósito, conseqüente a degradação das ligações amino-metilênicas do polímero que ocorrem devido a presença de água, ocorrerão em menor quantidade também. Isto confere melhor qualidade do painel para possível utilização em ambientes externos ou úmidos, por exemplo.

5.3.4 Emissão de formaldeído a temperatura ambiente dos painéis MDF

Diminuir a emissão de formaldeído nos painéis de madeira é um desafio para a pesquisa e indústria, podendo ser realizado com alterações na formulação da resina, como redução da razão molar final. Porém, essa redução pode afetar negativamente as propriedades mecânicas dos painéis de madeira. Portanto, a adição de MFC durante a síntese parece ser vantajosa. A razão molar do adesivo é mantida a mesma, mantendo

ou melhorando as algumas propriedades mecânicas como tração perpendicular e propriedades físicas, simultaneamente reduzindo a emissão de formaldeído nos painéis.

As emissões de formaldeído medidas por método dessecador, sob temperatura e umidade controladas, dos painéis MDF apresentaram redução de 30% na emissão em resinas incorporadas com MFC (TABELA 6). Estudos anteriores com resinas UF reforçadas com MFC apontam que as nanoestruturas interagem com grupos funcionais da resina e por fim, após curada atuam como propriedades de barreira ou blindagem. Por essa razão é esperada menor difusão do gás formaldeído nos painéis, e consequentemente menores emissões de formaldeído (AYRILMIS et al., 2016; LIU; ZHU, 2014).

TABELA 6 – VALORES MÉDIOS PARA EMISSÃO DE FORMALDEÍDO DOS PAINEIS DE MDF

<i>Método</i>	<i>UF Padrão</i>	<i>UF 0.5% MFC</i>	<i>UF 1.0% MFC</i>
Perforator (mg/100g)	38	40	41
Dessecador 2h (mg/L)	5.9	5.8	4.1

Khanjanzadeh et al. (2019) observaram aumento de rigidez em seus compósitos devido introdução de CNC em resina UF, como observado neste trabalho. Se o compósito é mais rígido é esperado que haja um decréscimo na absorção de água e emissões de voláteis (EDOGA, 2006). Somado a esta observação, a incorporação de MFC pode criar tortuosidade no polímero curado, isto é, uma mudança na sua conformação, o que resultaria na diminuição de emissões de formol devido à dificuldade na difusão (KHANJANZADEH et al., 2019).

Para análise realizada através do método Perfortator, a extração de formaldeído em painéis de madeira ocorre com auxílio de solvente orgânico a alta temperatura. Os resultados obtidos a partir das diferentes extrações dos corpos de prova preparados com resina incorporada com MFC apresentaram aumento de 5,2% e 7,8% quando comparados com a resina UF – Padrão (TABELA 6). De acordo com a norma “ABNT

NBR 15316 – Parte dois” variações entre extrações com valores acima de 20% são consideradas diferentes. Portanto, para o método Perforator a adição de MFC não apresentou redução na emissão de formaldeído.

O aumento da temperatura pode ter facilitado a difusão e limitado as propriedades de blindagem que foram observadas pelo método dessecador, pois lá a temperatura de análise é de 25 °C. Ayrilmis et al. (2011) realizaram a adição de MFC em diferentes resinas amínicas e concluíram que a temperaturas superiores a 45 °C as propriedades de blindagem não foram eficientes, o que corrobora com os resultados encontrados no presente trabalho.

De maneira geral, os resultados obtidos a partir dos ensaios em painéis de MDF apresentaram otimizações com relação a propriedades de tração perpendicular, inchamento em espessura e absorção de água, bem como de emissão de formaldeído à temperatura ambiente. Essa melhora nos resultados é consequência da incorporação de MFC durante a síntese de resina UF, que possibilitou a aplicação do adesivo reforçado em escala piloto sem grandes dificuldades.

6 CONCLUSÕES

A celulose microfibrilada (MFC) têm mostrado grande potencial como reforço em adesivos poliméricos, contudo ainda apresenta algumas limitações com relação à aplicação devido a modificações em parâmetros físico-químicos. A síntese de resina UF na presença de MFC mostra-se como uma boa alternativa para superar esse problema.

A desfibrilação da polpa de celulose branqueada por processo mecânico, alterando solvente de água para formaldeído, não interferiu na morfologia das microbrilas ou na estrutura química destas. A utilização desta suspensão aldeídica possibilitou a introdução do reforço durante a síntese da resina UF. A partir deste processo foi possível manter propriedades importantes para aplicação do adesivo, como miscibilidade e tempo de gel. Devido às ligações de hidrogênio entre resinas UF e MFC na fase líquida, os adesivos apresentaram aumento substancial da viscosidade e passaram a ter comportamento de fluido pseudoplástico. Entretanto, a introdução de MFC durante a síntese não apresentou mudanças substanciais na estrutura do polímero líquido. As técnicas analíticas utilizadas neste trabalho indicam que as interações entre UF-MFC são de origem secundária ou físicas.

O reforço com MFC e a resina UF apresentaram efeito sinérgico durante a formação da rede tridimensional, em que o MFC pode ter atuado como facilitador das ligações cruzadas. A resina apresentou maior densidade de ligações cruzadas e conferiu ao polímero propriedades de blindagem (um conglomerado de partículas), que é mais bem distribuído no substrato (fibras de madeira). O aumento do número de ligações cruzadas do compósito (cerca de 60 mol/m^3) apresentou-se como fator fundamental na compreensão das melhoras em propriedades físicas, como a redução na emissão de formaldeído a temperatura ambiente e menor degradação hidrolítica.

Quanto as limitações antes impostas por resinas amínicas do tipo UF, a incorporação de MFC apresentou-se como uma boa opção para superá-las. Os efeitos desta introdução de MFC durante a síntese foram contemplados nos painéis de MDF, com aumento da tração perpendicular (16%), redução das emissões de formaldeído à temperatura ambiente (30%) e de inchamento em espessura (30%) e absorção de água (8%).

7 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

- Viabilidade econômica da substituição de água por formalina como solvente durante a desfibrilação mecânica para formação de suspensão de MFC.
- Incorporação de MFC durante a síntese de outra classe de adesivo termofixos, como por exemplo, resinas fenólicas.
- Realizar condensação com pré-polímeros metilóis e MFC intensificando tempo de reação, pH e temperatura, bem como avaliar a formação de ligações covalentes entre estes dois componentes nestas condições.

8 REFERÊNCIAS

ABNT NBR 15316-2 - 2013 Painéis de fibras de média densidade Parte 2: Requisitos e métodos de ensaio. , 2013.

AHMED, M. et al. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**, p. 612–626, 2005.

AYRILMIS, N. et al. Formaldehyde emission and VOCs from LVLs produced with three grades of urea-formaldehyde resin modified with nanocellulose. **Building and Environment**, v. 97, p. 82–87, 2016.

AZEEM ARSHAD, M. et al. Thermal degradation of urea-formaldehyde cellulose composites filled with aluminum particles: Kinetic approach to mechanisms. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 19, p. 1–13, 2017.

BELINI, U. L.; FILHO, T.; CHAGAS, M. P. Densitometria de raios X aplicada na avaliação tecnológica de painéis MDF de eucalipto X ray densitometry applied to technological evaluation of MDF panels of eucalyptus. **Scientia forestalis**, v. 37, p. 343–350, 2009.

CADEMARTORI, P. H. G. DE et al. Alumina nanoparticles as formaldehyde scavenger for urea-formaldehyde resin : Rheological and in-situ cure performance. **Composites Part B journal**, v. 176, n. August, 2019.

CAI, Z.; JAMES, M.; WINANDI, J. **Effects of Pressing Schedule on Formation of Vertical Density Profile for MDF Panels**. International Wood Composite Symposium, Washington. **Anais...**Washington: Washington State University, 2006

CAMPOS, C. I. DE. **REMADE : Revista da Madeira**. Disponível em: <http://www.remade.com.br/revistadamadeira_materia.php?num=330&subject>. Acesso em: 28 ago. 2019.

CANDAN, Z.; GARDNER, D. J.; SHALER, S. M. Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) of cellulose nano fi bril / nanoclay / pMDI nanocomposites. **Composites Part B**, v. 90, p. 126–132, 2016.

CHANDRASEKARAN, S. et al. 3D printing of high performance cyanate ester thermoset polymers. **Journal of materials chemistry A**, v. 6, p. 853–858, 2018.

CHINGA-CARRASCO, G. Cellulose fibres , nanofibrils and microfibrils : The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, n. 1, p. 417, 2011.

CHRISTJANSON, P.; PEHK, T.; SIIMER, K. Hydroxymethylation and polycondensation reactions in urea-formaldehyde resin synthesis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 2, p. 1673–1680, 2006.

CLARO, F. C. et al. Enhanced microfibrillated cellulose-based film by controlling the hemicellulose content and MFC rheology. **Carbohydrate Polymers**, v. 218, n. April, p. 307–314, 2019.

COELHO, M. C. S. D. M. **O FORMALDEÍDO EM AMBIENTE LABORAL: DETERMINAÇÃO DO ÁCIDO FÓRMICO EM URINA DE TRABALHADORES DE UMA FÁBRICA PRODUTORA DE FORMALDEÍDO**. [s.l.] Universidade do porto, 2009.

DORIEH, A. et al. Comparison of the properties of urea- formaldehyde resins by the use of formalin or urea formaldehyde condensates. **Journal of Adhesion Science and Technology**, p. 1–15, 2018.

DUNKY, M. Adhesive based on formaldehyde condensation resins. **Macromol. Symp.**, v. 217, p. 417–429, 2004.

DUNKY, M.; NIEMZ, P. Technologie und Einflussfaktoren. In: **Holzwerkstoffe und Leime**. [s.l.: s.n.]. p. 1–24.

DUNKY, M.; NIEMZ, P. **Holzwerkstoffe und Leime: Technologie und Einflussfaktoren**. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002b.

EDOGA, M. O. Comparative Study of Synthesis Procedures for Urea - Formaldehyde Resins (Part I). **Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies**, n. 9, p. 63–80, 2006.

EICHHORN, S. J. et al. Review : current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **J Mater Sci**, v. 45, p. 1–33, 2010.

FAVIER, V.; CHANZY, H.; CAVAILLÉ, J. Y. Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers. **Macromolecules**, v. 28, p. 6365–6367, 1995.

GABRIEL, R. et al. Urea Formaldehyde and Cellulose Nanocrystals Adhesive : Studies Applied to Sugarcane Bagasse Particleboards. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 7, p. 3040–3050, 2018.

GAO, Q. et al. Soybean meal-based adhesive reinforced with cellulose nano-whiskers. **BioResources**, v. 7, n. 4, p. 5622–5633, 2012.

GINDL-ALTMUTTER, W.; VEIGEL, S. Nanocellulose-modified Wood Adhesives. In: **Handbook of Green Materials**. [s.l.: s.n.]. p. 253–264.

GOZA, J. R. **Plywood adhesive development**. [s.l.] University of Louisville, 1948.

GRIFFITH. The phenomena of rupture and flow in solids. In: **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**. 221. ed. London: [s.n.]. p. 163–198.

GRÜNEBERGER, F. et al. Progress in Organic Coatings Nanofibrillated cellulose in wood coatings : Dispersion and stabilization of ZnO as UV absorber. **Progress in**

Organic Coatings, v. 87, p. 112–121, 2015.

GUERRIERO, G.; FUGELSTAD, J.; BULONE, V. What Do We Really Know about Cellulose Biosynthesis in Higher Plants. **Jornal of integrative plant biology**, v. 52, n. 2, p. 161–175, 2010.

HABIBI, Y. et al. Bionanocomposites based on poly (3 -caprolactone) -grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization. **journal of materials chemistry**, v. 18, p. 5002–5010, 2008.

HADAEGHNIA, M.; GOHARPEY, F.; YEGANEH, J. K. Characterization and Phase-transition Behavior of Thermoresponsive PVME Nanogels in the Presence of Cellulose Nanowhiskers : Rheology , Morphology , and FTIR Studies. **POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE**, p. 899–912, 2019.

HEON KWON, J. et al. Tensile shear strength of wood bonded with urea-formaldehyde with different amounts of microfibrillated cellulose. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 60, p. 88–91, 2015.

HESSE, W.; JÜRGEN, L. Phenolic resins. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, p. 1129–1147, 2011.

HU, K. et al. Progress in Polymer Science Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 11, p. 1934–1972, 2014.

ISOGAI, A.; SAITO, T.; FUKUZUMI, H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. **Nanoscale**, v. 3, p. 71–85, 2011.

JOHN, H.; PRAGUE, O. F. **MANUFACTURE OF ALDEHYDE CONDENSATION PRODUCT CAPABLE OF TECHNICAL UTIZATION**.CZECHOSLOVAKIA, 1920.

KABOORANI, A. et al. Nanocrystalline cellulose (NCC): A renewable nano-material for polyvinyl acetate (PVA) adhesive. **European Polymer Journal**, v. 48, n. 11, p. 1829–1837, 2012.

KANDELBAUER, A. et al. Testing by Fourier Transform Infrared Species Variation During Melamine–Urea–Formaldehyde Resin Preparation A. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 1, n. 5, p. 2658–2667, 2007.

KELLY, T. J.; SMITH, D. L.; SATOLA, J. Emission rates of formaldehyde from materials and consumer products found in California homes. **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 1, p. 81–88, 1999.

KHALIL, H. P. S. A.; BHAT, A. H.; YUSRA, A. F. I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils : A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 963–979, 2012.

KHAN, T. A. et al. Synthesis of Carbon Nano Fibers : Fabrication and Characterization

of Carbon Nano Fibers / urea-formaldehyde resin. **Asian Journal of Applied Sciences**, v. 02, n. 06, p. 916–921, 2014.

KHANJANZADEH, H. et al. Application of surface chemical functionalized cellulose nanocrystals to improve the performance of UF adhesives used in wood based composites - MDF type. **Carbohydrate Polymers**, v. 206, n. November 2018, p. 11–20, 2019.

KIM, J. W. et al. Thermoplastic modification of urea-formaldehyde wood adhesives to improve moisture resistance. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 6, p. 4222–4229, 2006.

KIM, M. G. et al. Examination of selected synthesis and room-temperature storage parameters for wood adhesive-type urea-formaldehyde resins by ^{13}C -NMR spectroscopy. V. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, n. 7, p. 1896–1917, 2003.

KIM, S.; KIM, H. J. Comparison of standard methods and gas chromatography method in determination of formaldehyde emission from MDF bonded with formaldehyde-based resins. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 13, p. 1457–1464, 2005.

KOLLMANN, F. F. P.; KUENZI, E. W.; STAMM, A. J. **Principles of Wood Science and Technology II Wood based materials**. New York, U.S.A: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1975.

LAVOINE, N. et al. Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 735–764, 2012.

LESSMANN, V. E. **Estudo Da Reação De Cura De Resinas Uréia-Formol Por Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2008.

LI, A. P. et al. Study on the evolvement of structure in synthesis of urea-formaldehyde resins by FTIR. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 22, n. 7, p. 873–877, 2006.

LIANG, J. et al. Urea-formaldehyde resin structure formation under alkaline condition: a quantitative ^{13}C -NMR study. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 439–447, 2018.

LIN, N.; DUFRESNE, A. Nanocellulose in biomedicine : Current status and future prospect. **EUROPEAN POLYMER JOURNAL**, v. 59, p. 302–325, 2014.

LIU, M. et al. Characterization of the crystalline regions of cured. **RSC Advances**, v. 7, p. 49536–49541, 2017.

LIU, M. et al. Hydrolysis and recycling of urea formaldehyde resin residues. **Journal of Hazardous Materials**, v. 355, n. December 2017, p. 96–103, 2018a.

- LIU, M. et al. “Greener” adhesives composed of urea-formaldehyde resin and cottonseed meal for wood-based composites. **Journal of Cleaner Production**, v. 187, p. 361–371, 2018b.
- LIU, Y.; ZHU, X. Measurement of formaldehyde and VOCs emissions from wood-based panels with nanomaterial-added melamine-impregnated paper. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 132–137, 2014.
- LÜTZEN, H.; GESING, T. M.; HARTWIG, A. Reactive & Functional Polymers Nucleation as a new concept for morphology adjustment of crystalline thermosetting epoxy polymers. **Reactive and Functional Polymers**, v. 73, p. 1038–1045, 2013.
- MACHADO, B. A. S. et al. OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE DA FIBRA DE COCO VERDE E INCORPORAÇÃO EM FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO PLASTIFICADOS COM GLICEROL. **Química nova**, v. 37, n. 8, p. 1275–1282, 2014.
- MAGALHÃES, L. E. W.; ARTNER, M. **Determinação de formaldeído pelo método dessecador utilizando reagente analítico acetilacetona : modificação da norma ASTM D 5582**. Colombo: [s.n.]. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1104203/1/CT4261648final2.pdf>>.
- MAHRDT, E. et al. Effect of addition of microfibrillated cellulose to urea- formaldehyde on selected adhesive characteristics and distribution in particle board. **Cellulose**, v. 23, n. 1, p. 571–580, 2016.
- MATHEW, A. P.; OKSMAN, K.; SAIN, M. Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, n. 5, p. 2014–2025, 2005.
- MATHIAS, T. R. DOS S. et al. Avaliação do comportamento reológico de diferentes iogurtes comerciais. **Brazilian Journal of food technology**, v. 16, p. 12–20, 2013.
- MENARD, H. P. **Dynamic Mechanical Analysis - A practical introduction**. [s.l.] Taylor & Francis Group, LLC, 2006.
- MIRJALILI, V.; HUBERT, P. Modelling of the carbon nanotube bridging effect on the toughening of polymers and experimental verification. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 10, p. 1537–1543, 2010.
- MORÁN, J. I. et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v. 15, n. 1, p. 149–159, 2008.
- MOYA, R. et al. Effects of adding nano-clay (montmorillonite) on performance of polyvinyl acetate (PVAc) and urea-formaldehyde (UF) adhesives in *Carapa guianensis*, a tropical species. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 59, p. 62–70, 2015.

MUHAMAD, M. et al. **Characterisation of Cellulose Nanofibres Derived from Chemical and Mechanical Treatments**. MATEC Web of conferences. **Anais...**2019

MWAIKAMBO, L. Y. et al. Current international research into cellulosic fibres and composites. **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 2107–2131, 2001.

MYERS, G. E.; GIFFORD, O.; DRIVE, P. Mechanisms of Formaldehyde Release from Bonded Wood Products. In: **Formaldehyde release from wood products**: [s.l.] American Chemical Society, 1986. p. 87–106.

NEZHAD, H. Y.; STRATAKIS, D. **PERFORMANCE OF AEROSPACE COMPOSITES IN THE PRESENCE OF PROCESS-INDUCED DEFECTS**. [s.l.] Cranfield University, 2017.

NURYAWAN, A. et al. Micro-Morphological Features of Cured Urea-Formaldehyde Adhesives Detected by Transmission Electron Microscopy. **Journal of Adhesion**, v. 92, n. 2, p. 121–134, 2016.

PANDEY, J. K. et al. Polymer nanocomposites of cellulose nanoparticles. In: **Handbook of polymer nanocomposites. Processing, performance and application: Volume C**: [s.l.] Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015. v. Cp. 266–287.

PARK, B. D. et al. Reactivity, chemical structure, and molecular mobility of urea-formaldehyde adhesives synthesized under different conditions using FTIR and solid-state ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, n. 11, p. 2677–2687, 2003.

PARK, B. D. et al. Effect of microfibrillated cellulose addition on thermal properties of three grades of urea-formaldehyde resin. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 72, n. October 2016, p. 75–79, 2017.

PARK, B.; KIM, J. Dynamic Mechanical Analysis of Urea – Formaldehyde Resin Adhesives with Different Formaldehyde-to-Urea Molar Ratios. **Journal of Applied Polymer Science**, 2008.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of Adhesive Technology**. Second Edi ed. [s.l.] Taylor & Francis Group, LLC, 2003.

QIN, L. et al. Microstructure and Quantitative Micromechanical Analysis of Wood Cell–Emulsion Polymer Isocyanate and Urea–Formaldehyde Interphases Lizhe. **Microscopy and Microanalysis**, v. 23, p. 687–695, 2017.

ROBERTSON, C. G. et al. Influence of Particle Size and Polymer - Filler Coupling on Viscoelastic Glass Transition of Particle-Reinforced Polymers. **Macromolecules**, v. 41, p. 2727–2731, 2008.

ROUMELI, E. et al. Synthesis, characterization and thermal analysis of urea-formaldehyde/ nanoSiO₂ resins. **Thermochimica Acta**, v. 527, p. 33–39, 2012.

SAMARŽIJA-JOVANOVIĆ, S. et al. Thermal behavior of modified urea–formaldehyde resins. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 104, n. 3, p. 1159–1166, 12 jun. 2011.

SHARMA, A. et al. Commercial application of cellulose nano-composites – A review. **Biotechnology Reports**, n. 2018, p. e00316, 2019.

SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F.; DAVID, K. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. New York, U.S.A: John Wiley and Sons, Inc, 2005.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials : a review. **Cellulose**, v. 17, p. 459–494, 2010.

SMITH, B. C. **Infrared Spectral Interpretation: A System Approach**. [s.l.] Taylor & Francis, 1999.

SOLT, P. et al. International Journal of Adhesion and Adhesives Technological performance of formaldehyde-free adhesive alternatives for particleboard industry. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 94, n. May, p. 99–131, 2019.

STEINHOF, O. et al. Quantitative and qualitative ¹H, ¹³C, and ¹⁵N NMR spectroscopic investigation of the urea-formaldehyde resin synthesis. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 52, n. 4, p. 138–162, 2014.

SUNDIN, M. **Design of Blow Line Resin Injector for MDF Production**. [s.l.] Lulea University of Technology, 2007.

TSCHURTSCHENTHALER, V. G.; VEIGEL, D. I. S. **Die Synthese eines Cellulose-Nanofibrillen- verstärkten Harnstoff-Formaldehyd-Leimes**. [s.l.] Universität für Bodenkultur Wien, 2012.

URIBE, B. E. B.; TARPANI, J. R. Interphase analysis of hierarchical composites via transmission electron microscopy. **Composite Interfaces**, v. 6440, p. 0, 2017.

VALÁŠEK, P.; MÜLLER, M. Possibilities of adhesives filling with micro-particle fillers - Lap-Shear tensile strength. **Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis**, v. 64, n. 1, p. 195–201, 2016.

VEIGEL, S.; MU, U.; GINDL-ALTMUTTER, M. O. W. Cellulose nanofibrils as filler for adhesives : effect on specific fracture energy of solid wood-adhesive bonds. **Cellulose**, v. 18, p. 1227–1237, 2011.

VEIGEL, S.; WEIGL, M.; GINDL-ALTMUTTER, W. Particle Board and Oriented Strand Board Prepared with Nanocellulose-Reinforced Adhesive. **Journal of nanomaterials**, v. 2012, p. 8, 2012.

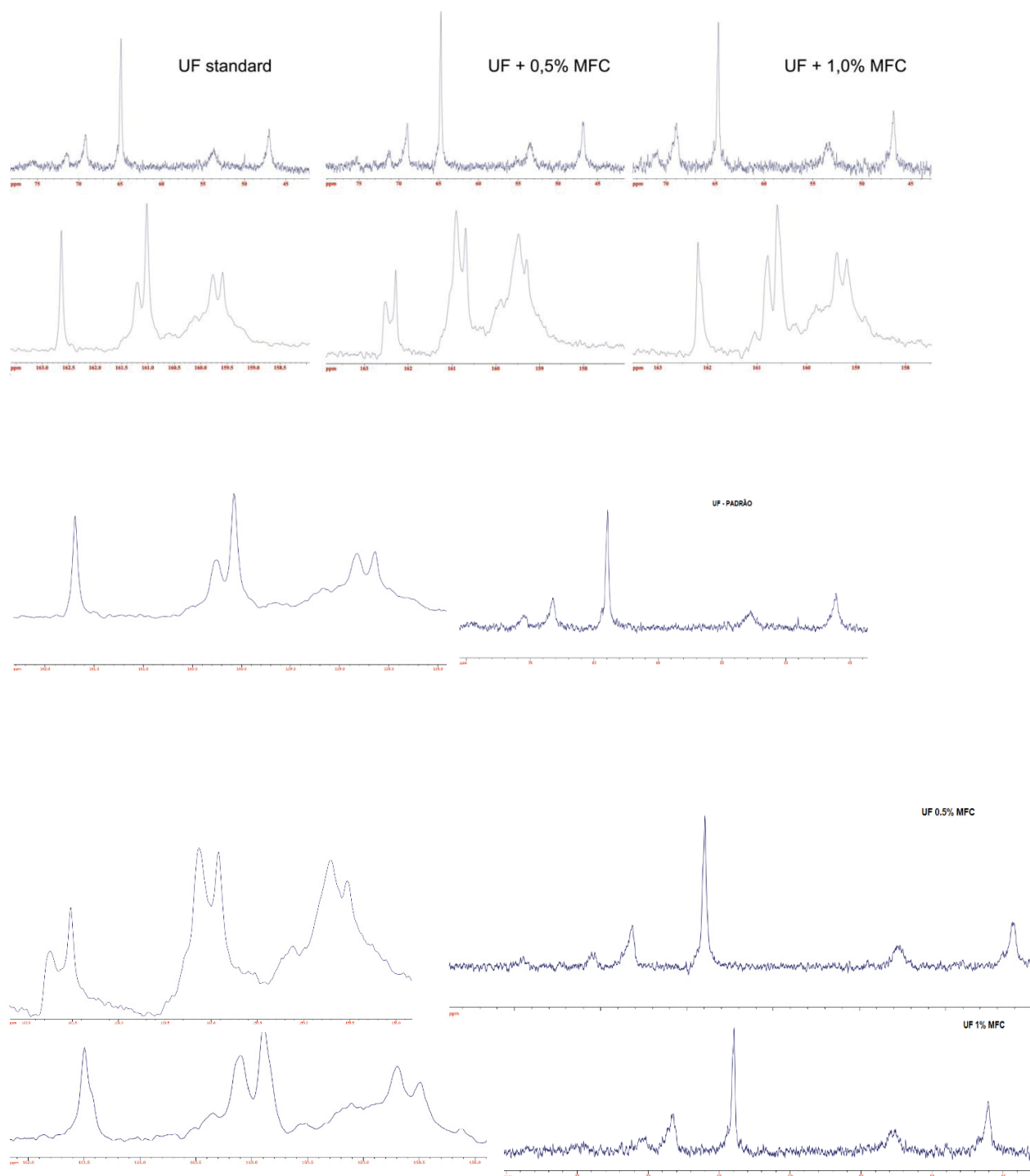
WALKER, F. J. **FORMALDEHYDE**. New York, U.S.A: Reinhold Publishing Corporation, 1944.

WANG, H. et al. Characterization of the low molar ratio urea-formaldehyde resin with ^{13}C NMR and ESI-MS: Negative effects of the post-added urea on the urea-formaldehyde polymers. **Polymers**, v. 10, n. 6, 2018.

WILCZYN, A. Bending properties of particleboard and MDF layers. **Holzforschung**, v. 61, p. 717–722, 2007.

ZHANG, H. et al. MODIFIED NANOCRYSTALLINE CELLULOSE FROM TWO KINDS EMISSION AND BONDING STRENGTH OF UREA-. **BioResources**, v. 6, p. 4430–4438, 2011.

APÊNDICE 1 - ESPECTROS DE RMN ^{13}C DE RESINAS UF LÍQUIDAS: AMOSTRA PADRÃO E SINTETIZADAS NA PRESENÇA DE MFC.



ANEXO A

A metodologia encontrada neste trabalho para produção da suspensão de MFC com base aldeídica e sua incorporação em resinas termofixas resultou no pedido de patente no dia 05/05/2020, intitulado "MÉTODO DE OBTENÇÃO E INCORPORAÇÃO DE SUSPENSÃO ALDEÍDICA DE NANOCELULOSE EM RESINA TERMOFIXA, E RESPECTIVA RESINA TERMOFIXA SINTETIZADA RESULTANTE", sob o número de processo BR102020008949-8.

ANEXO B

O ata anexa evidência que a realização de defesa deste trabalho no dia 04/03/2020 foi fechada ao público a fim de proteger as tecnologias reivindicadas no pedido de patente.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40021316032P9

ATA Nº375

ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

No dia quatro de março de dois mil e vinte às 14:00 horas, na sala de reuniões do CIPLOMA na UFPR - fechada ao público, Campus Botânico, foram instaladas as atividades pertinentes ao rito de defesa da dissertação da mestranda MIRELA ANGELITA ARTNER, intitulada: Incorporação de celulose microfibrilada (MFC) durante a síntese de adesivo ureia-formaldeído., sob orientação do Prof. Dr. WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHÃES. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal do Paraná em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, foi constituída pelos seguintes Membros: WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHÃES (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO), EVALDO RIBEIRO (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), UGO LEANDRO BELINI (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ). A presidência iniciou os ritos definidos pelo Colegiado do Programa e, após exarados os pareceres dos membros da comissão examinadora e a respectiva contra argumentação, ocorreu a leitura do parecer final da banca examinadora, que decidiu pela APROVAÇÃO. Esta decisão deverá ser homologada pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais definidos pelo programa. A outorga do título de mestre está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós-Graduação. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, na qual eu, WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHÃES, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos demais membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 04 de Março de 2020.


WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHÃES
Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO)


EVALDO RIBEIRO
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)


UGO LEANDRO BELINI
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)